

**ZA (AMONIUM SULFAT)-HIDROKSIAPATIT ENKAPSULASI
SEBAGAI PUPUK PELEPAS LAMBAT (*SLOW RELEASE
FERTILIZER*) NITROGEN**

SKRIPSI

Oleh:

RUT YULIANI

NIM 145100200111010



**JURUSAN KETEKNIKAN PERTANIAN
FAKULTAS TEKNOLOGI PERTANIAN
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

repository.ub.ac.id

**ZA (AMONIUM SULFAT)-HIDROKSIAPATIT ENKAPSULASI
SEBAGAI PUPUK PELEPAS LAMBAT (*SLOW RELEASE*
FERTILIZER) NITROGEN**

Oleh:
RUT YULIANI
145100200111010

**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Teknik**



**JURUSAN KETEKNIKAN PERTANIAN
FAKULTAS TEKNOLOGI PERTANIAN
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

UNIVERSITAS
BRAWIJAYA

LEMBAR PERSETUJUAN

Judul TA :ZA (Amonium Sulfat)-Hidroksiapatit
 Enkapsulasi Sebagai Pupuk Pelepas Lambat
 (*Slow Release Fertilizer*) Nitrogen

Nama : Rut Yuliani
 NIM : 145100200111010
 Jurusan : Keteknikan Pertanian
 Fakultas : Teknologi Pertanian

Menyetujui

Pembimbing pertama,

Pembimbing kedua,

Dr. Yusuf Wibisono, STP., M.Sc Dr. Ir. Anang Lastriyanto, M.Si
 NIP.19800107 200212 1 003 NIP. 19621004 199002 1 001

Tanggal Persetujuan :

Tanggal Persetujuan :

LEMBAR PENGESAHAN

Judul TA :ZA (Amonium Sulfat)-Hidroksiapatit
Enkapsulasi Sebagai Pupuk Pelepas Lambat
(*Slow Release Fertilizer*) Nitrogen

Nama : Rut Yuliani
NIM : 145100200111010
Jurusan : Keteknikan Pertanian
Fakultas : Teknologi Pertanian

Dosen Penguji I,

Dr. Ir. Sandra Malin Sutan, MP
NIP. 19631231 199303 1 021

Dosen Penguji II,

Dr. Yusuf Wibisono, STP., M.Sc
NIP. 19800107 200212 1 003

Dosen Penguji III,

Dr. Ir. Anang Lastriyanto, M.Si
NIP. 19621004 199002 1 001

Ketua Jurusan,

La Choviya Hawa, STP., M.P., Ph.D
NIP. 19780307 200012 2 001

Tanggal Lulus TA :

PERNYATAAN KEASLIAN TUGAS AKHIR

Yang Bertanda tangan di bawah ini

Nama Mahasiswa : Rut Yuliani
NIM : 145100200111010
Jurusan : Keteknikan Pertanian
Fakultas : Teknologi Pertanian
Judul TA : ZA (Amonium Sulfat)-Hidroksiapatit
Enkapsulasi sebagai Pupuk Pelepas
Lambat (Slow Release Fertilizer)
Nitrogen

Menyatakan bahwa,

TA dengan judul di atas merupakan karya asli penulis tersebut di atas. Apabila di kemudian hari terbukti ini tidak benar saya bersedia dituntut sesuai hukum yang berlaku.

Malang,
Pembuat Pernyataan,



Rut Yuliani
NIM. 145100200111010



RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Lumajang Jawa Timur pada 17 Juli 1995 dari Ayah bernama Rajiman dan Ibu Rohani Rahel. Penulis telah menyelesaikan pendidikan Sekolah Dasar di SDN Oro-Oro Ombo 1 Pronojiwo pada 2008, kemudian melanjutkan kejenjang sekolah menengah pertama di SMP Nusantara Pronojiwo dengan tahun kelulusan 2011 dan melanjutkan kejenjang sekolah menengah atas SMAN 1 Pronojiwo dan lulus pada tahun 2014.

Pada tahun 2018 penulis telah berhasil menyelesaikan pendidikan di Universitas Brawijaya Malang pada program studi Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian. Selama menjalani pendidikan di Universitas Brawijaya penulis aktif menjadi asisten praktikum dan responsi, anggota (PSDM) HIMATETA periode 2014/2015, dan anggota komisi 1 (Pembinaan) Persekutuan Mahasiswa Kristen EFRATA periode 2015/2016. Selain itu penulis juga aktif dalam kegiatan Kepanitiaan di Fakultas Teknologi Pertanian maupun Tingkat Universitas.

Permulaan hikmat adalah takut akan Tuhan

(Mazmur 111:10a)

Puji Tuhan...

Karya kecil ini aku persembahkan kepada
Orang tua dan Adikku tercinta



RUT YULIANI. 145100200111010. ZA (Amonium Sulfat)-Hidroksiapatit Enkapsulasi Sebagai Pupuk Pelepas Lambat (Slow Release Fertilizer) Nitrogen.TA. Pembimbing:Dr. Yusuf Wibisono, STP, M.Sc., dan Dr. Ir. Anang Lastriyanto, M.Si

RINGKASAN

Pupuk ZA merupakan salah satu pupuk yang kaya nitrogen yang umumnya digunakan pada tanaman yang memiliki kelarutan tinggi dan penyerapan yang kurang efektif. Oleh karena perlu diatur kelarutannya dengan dibuat pupuk *Slow release* dengan teknik enkapsulasi dengan bahan hidroksiapatit yang mampu menyerap nitrogen dengan baik. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan hasil *release* nitrogen antara pupuk ZA murni dan pupuk ZA-hidroksiapatit enkapsulasi, mendapatkan model terbaik dari kinetika *release* nitrogen dari kinetika orde 0, kinetika orde 1, Higuchi model dan Kormeyer-Peppas model serta menganalisis karakteristik permukaan dengan BET untuk mengetahui tingkat efektifitas dari penyerapan unsur Nitrogen dalam pupuk Enkapsulasi.

Penelitian ini menggunakan analisis deskriptif dan dilakukan pengujian *release* nitrogen pada 120 detik, 240 detik, 360 detik, 480 detik, 600 detik, 720 detik, 840 detik, 960 detik, 1080 detik, 1200 detik serta 1200 dengan menggunakan metode perkolasi. Perkolat kemudian diuji menggunakan metode Kjeldhal dengan pengulangan sebanyak 2 kali. Data yang didapat kemudian di plot pada grafik kinetika. Selain itu dilakukan pengamatan morfologi dengan BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Berdasarkan hasil penelitian, didapatkan pupuk ZA-HA Enkapsulasi berbentuk kasar dengan kelarutan dalam air lebih rendah, pupuk ZA-HA mampu me *release* nitrogen secara perlahan dengan *release* nitrogen untuk pupuk ZA sebesar

85,6% dan pupuk ZA-HA sebesar 16,7% selama waktu 1 jam. Selain itu didapatkan kinetika *release* dimana pupuk ZA-HA mengikuti kinetika Orde Nol dengan R^2 sebesar 0,99 dan pupuk ZA mengikuti model Higuchi dengan nilai R^2 sebesar 0,95. Selain itu didapatkan karakteristik permukaan berupa luas permukaan. Luas permukaan untuk HA sebesar 25,2531 m²/g dan luas permukaan ZA-HA sebesar 9,834 m²/g. Dengan luas permukaan yang didapatkan, HA masih layak digunakan sebagai adsorben.

Kata kunci: BET (Brunauer-Emmett-Teller), Nitrogen, Slow Release Fertilizer, ZA hidroksiapatit Enkapsulasi.



RUT YULIANI. 145100200111010. ZA (Ammonium sulfate)-Hydroxyapatite Ecapsulated for Slow Release Fertilizer Nitrogen.TA. Supervisors :Dr. Yusuf Wibisono, STP, M.Sc., and Dr. Ir. Anang Lastriyanto, M.Si.

SUMMARY

ZA is rich source of nitrogen and therefore is a commonly used fertilizer with high solubility and absorption of crop is less effective. Therefore it is necessary to make slow release fertilizer. Hydroxyapatite is a well-sorption agent of nitrogen. The objectives of this study were to compare the results of nitrogen release between ZA fertilizer with ZA and hydroxapatite fertilizer, obtain the best model of nitrogen release kinetics of order kinetics 0, 1st order kinetics, Higuchi model and Kormeyer-Peppas models and analyze sorption isotherm with BET (Brunauer-Emmett-Teller) objects. In this study were ZA fertilizer hydroxyapatite with 6: 1 ratio. Two samples were tested the release of nitrogen content every 120 seconds from 120 seconds, 240 seconds, 360 seconds, 480, 600 seconds, 720 seconds, 840 seconds 960 seconds, 1080 seconds, 1200 seconds and 3600 seconds using percolation method. Then percolat was tested using kjeldahl method with 2 repetitions. The data obtained from the percolation process is then plotted on the kinetic graph. Based on the results of the research, ZA-HA fertilizer was found in rough form with lower water solubility, ZA-HA fertilizer able to release nitrogen slowly with nitrogen release for ZA fertilizer equal to 85,6% and ZA-HA fertilizer equal to 16,7% for 1 hour. There was also a kinetics release where ZA-HA fertilizer followed Zero Order kinetics with R^2 of 0.99 and ZA fertilizer followed Higuchi model with R^2 value of 0.95. In addition, the surface characteristics are surface area.

The surface area for HA is $25.2531 \text{ m}^2 / \text{g}$ and the surface area of ZA-HA is $9,834 \text{ m}^2 / \text{g}$. With the surface area obtained, HA is feasible to be used as an adsorbent

Keywords: BET (Brunauer-Emmett-Teller), Nitrogen, Slow Release Fertilizer, ZA hydroxyapatite Encapsulated.



KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa, karena berkat nikmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “ZA (Amonium Sulfat)-Hidroksiapatit Enkapsulasi Sebagai Pupuk Pelepas Lambat (Slow Release Fertilizer) Nitrogen” dengan baik. Dalam kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terimakasih kepada:

1. Dr. Yusuf Wibisono, STP., M.Sc selaku dosen pembimbing pertama dan Dr. Ir. Anang Lastrianto, M.Si. selaku dosen pembimbing kedua yang memberikan bimbingan dan arahan selama proses penyusunan dan penyelesaian Tugas Akhir ini.
2. Dr. Ir. Sandra Malin Sutan, MP selaku dosen penguji.
3. La Choviya Hawa, STP, MP., Ph.D. selaku Ketua Jurusan Keteknikan Pertanian Universitas Brawijaya Malang.
4. Ibu Rohani Rahel, ayah Rajiman, dan Lidia Yuniarti yang telah memberikan dukungan moril, materil dan semangat yang tidak ternilai selama menyusun tugas akhir.
5. Bapak Heru Woro yang banyak memberikan masukan dan bimbingan selama pengolahan data penelitian.
6. Teman-teman Keteknikan Pertanian 2014, Teman-teman satu tim penelitian, Nadinda dan Dinda, Para sahabat, Purnami, Farra, Yolanda, Dian, dan Nur Huda Arif Indiarto.

Penulis menyadari bahwa Tugas akhir (skripsi) ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, saran dan kritik yang membangun sangat diharapkan untuk kesempurnaan skripsi ini.

Malang, 14 Juli 2018

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL.....	Error! Bookmark not defined.
HALAMAN JUDUL.....	Error! Bookmark not defined.
LEMBAR PERSETUJUAN	Error! Bookmark not defined.
LEMBAR PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
RIWAYAT HIDUP	Error! Bookmark not defined.
PERNYATAAN KEASLIAN TUGAS AKHIR.....	Error! Bookmark not defined.
RINGKASAN	Error! Bookmark not defined.
SUMMARY	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	Error! Bookmark not defined.
DAFTAR TABEL	Error! Bookmark not defined.
DAFTAR GAMBAR	Error! Bookmark not defined.
DAFTAR LAMPIRAN	Error! Bookmark not defined.
DAFTAR SIMBOL	xix
I PENDAHULUAN	Error! Bookmark not defined.
1.1 Latar Belakang.....	Error! Bookmark not defined.
1.2 Rumusan Masalah.....	Error! Bookmark not defined.
1.3 Tujuan Penelitian	Error! Bookmark not defined.
1.4 Manfaat Penelitian	Error! Bookmark not defined.
1.5 Batasan Masalah	Error! Bookmark not defined.
II TINJAUAN PUSTAKA.....	Error! Bookmark not defined.
2.1 Pupuk ZA.....	Error! Bookmark not defined.
2.2 Hidroksiapatit.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 Sifat Fisik	Error! Bookmark not defined.
2.2.2 Sifat kimia	Error! Bookmark not defined.
2.2.3 Sifat biologi.....	Error! Bookmark not defined.

- 2.3 Pupuk Lepas Lambat (*Slow release fertilizer*) **Error! Bookmark not defined.**
- 2.3.1 Pengujian kekuatan pupuk dan pelepasan hara pada pupuk SRF..... **Error! Bookmark not defined.**
- 2.4 Metode pengujian **Error! Bookmark not defined.**
- 2.4.1 Kjeldahl..... **Error! Bookmark not defined.**
- 2.4.2 BET (Brunauer-Emmett-Teller) **Error! Bookmark not defined.**
- 2.6 Kinetika Pelepasan (*Release*) Nitrogen **Error! Bookmark not defined.**
- 2.6.1 Kinetika reaksi orde nol (0) **Error! Bookmark not defined.**
- 2.6.2 Kinetika reaksi orde satu (1) **Error! Bookmark not defined.**
- 2.6.3 Higuchi model..... **Error! Bookmark not defined.**
- 2.6.4 Korsmeyer-Peppas Model **Error! Bookmark not defined.**

III METODE PELAKSANAAN **Error! Bookmark not defined.**

- 3.1 Waktu dan tempat pelaksanaan **Error! Bookmark not defined.**
- 3.2 Alat dan bahan **Error! Bookmark not defined.**
- 3.3 Metode penelitian **Error! Bookmark not defined.**
- 3.4 Tahapan penelitian **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5 Prosedur penelitian **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5.1 Preparasi pupuk ZA dan hidroksiapatit. **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5.2 Pembuatan pupuk ZA-Hidroksiapatit Enkapsulasi **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5.3 Pengujian Kadar Nitrogen Total **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5.4 Pengujian Pelepasan Nitrogen **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5.5 Pengujian kadar Nitrogen dengan Kjeldahl **Error! Bookmark not defined.**
- 3.5.6 Pengujian karakteristik permukaan bahan dengan BET **Error! Bookmark not defined.**

IV HASIL DAN PEMBAHASAN..... **Error! Bookmark not defined.**

- 4.1 Karakteristik Pupuk ZA-Hidroksiapatit **Error! Bookmark not defined.**
- 4.2 Pelepasan Nitrogen pada pupuk *Slow Release* **Error! Bookmark not defined.**
- 4.3 Model Kinetika *Release* Nitrogen Pupuk ZA dan ZA-HA **Error! Bookmark not defined.**
- 4.4 Karakteristik Permukaan Pupuk SRF dengan BET **Error! Bookmark not defined.**
- 4.4.1 Karakterisasi Permukaan ZA dan ZA-HA **Error! Bookmark not defined.**

4.3.2 Distribusi Ukuran Pori HA

V KESIMPULAN DAN SARAN.....

5.1 Kesimpulan.....

5.2 Saran.....

DAFTAR PUSTAKA.....

LAMPIRAN.....



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Syarat Mutu Pupuk Amonium Sulfat	6
Tabel 4.1 Kadar Nitrogen Bahan Baku	39
Tabel 4.2 Karakteristik Permukaan HA	54
Tabel 4.3 Karakteristik Permukaan ZA-HA	56



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Pupuk ZA.....	6
Gambar 2.2	Struktur Kimia Hidroksiapatit.....	9
Gambar3.1	Diagram Alir Proses pembuatan Pupuk ZA-HA enkapsulasi	26
Gambar 3.2	Uji Perkolasi.....	27
Gambar 3.3	Diagram Alir Pengujian Kadar Nitrogen Total.....	28
Gambar 3.4	Instrumen SAA	32
Gambar 4.1	Grafik Pelepasan Nitrogen dari ZA dan ZA-HA ..	37
Gambar 4.2	Grafik Pelepasan Nitrogen dari ZA dan ZA-HA ..	40
Gambar 4.3	Grafik Model Kinetika Release Nitrogen dengan Orde Nol.....	44
Gambar 4.4	Grafik Model Kinetika Release Nitrogen dengan Orde Satu.....	45
Gambar 4.5	Grafik Model Kinetika Release Nitrogen dengan Model Higuchi	46
Gambar 4.6	Grafik Model Kinetika Release Nitrogen dengan Model Korsmeyer-Peppas	47
Gambar 4.7	Kurva Analisis HA dengan BET	49
Gambar 4.8	Distribusi Ukuran Pori.....	59
Gambar 4.9	Distribusi Ukuran Pori Dengan Volume Pori.....	59

I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara agraris yang sangat kaya akan hasil bumi baik itu hasil pertanian, perikanan, kehutanan, dan lain sebagainya. Kondisi alam Indonesia mendukung banyak peluang bagi masyarakat untuk mengembangkan sektor-sektor dibidang pertanian. Untuk mengembangkan sektor vital pertanian tidak terlepas dari ilmu pengetahuan dan teknologi, salah satunya pemupukan yang tepat. Terdapat dua jenis pupuk yang biasa digunakan dalam bidang pertanian yaitu pupuk organik dan pupuk anorganik.

Perkembangan teknologi pemupukan menggunakan pupuk anorganik secara umum belum berlangsung secara efektif dikarenakan rendahnya efisiensi dari pupuk itu sendiri. Salah satu kandungan unsur terpenting dalam pupuk anorganik adalah Nitrogen (N) (Ardyati *et al.*, 2012) kandungan Nitrogen dalam pupuk memiliki efisiensi yang rendah sekitar 30-40% karena nitrogen mudah menguap (dalam bentuk gas amoniak dan berubah menjadi bentuk-bentuk lain) dan tercuci (dalam bentuk nitrat). Selain itu akibat dari tidak terserapnya nitrogen secara optimal dapat menyebabkan kerusakan lingkungan seperti merusak struktur, fisik, kimia maupun biologis tanah. Oleh karena itu diperlukan upaya untuk mengurangi laju pelepasan nitrogen sehingga dapat memperkecil jumlah nitrogen yang hilang. Jenis pupuk nitrogen yang banyak dijumpai dipasar adalah pupuk ZA (zwavelzure ammoniak).

Enkapsulasi merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk memperlambat laju pelepasan nitrogen. Dalam proses enkapsulasi diperlukan suatu bahan yang

dapat menyimpan nitrogen, seperti hidroksiapatit (HA). Dalam penelitian ini digunakan HA yang dihasilkan dari proses sintesis limbah sisik ikan kakap merah (*Lutjanus Campechanus*) yang menggunakan metode pengendapan kimia basah (Ulfiyana, 2017) yang nantinya akan dilapisi dengan pupuk ZA. HA memiliki daya adsorpsi yang baik sehingga diharapkan dapat mengadsorpsi kandungan nitrogen dari pupuk dan dapat melepaskan kembali secara lambat (*slow release*) ketika diaplikasikan pada tanaman. HA merupakan suatu biokeramik yang kaya akan kalsium dan fosfor. Kalsium dan fosfor memiliki banyak keunggulan ketika diaplikasikan pada pupuk, salah satunya adalah menjaga tekstur dari produk yang dihasilkan terutama pada komoditas buah dan sayur dan menjaga agar daun tidak mudah rontok. Selain itu sifat hidroksiapatit yang tidak beracun, dan sangat ramah lingkungan karena dapat mengurangi kontaminan air permukaan dan air bawah tanah dari nitrat yang hanyut dalam air pada saat pemupukan sangat berpotensi untuk dijadikan bahan enkapsulasi dari pupuk ZA itu sendiri. Manfaat lain yang dapat diambil dari penggunaan hidroksiapatit dari limbah perikanan yaitu untuk mengurangi pencemaran lingkungan akibat limbah perikanan serta meningkatkan nilai ekonomi dari limbah tersebut. Oleh karena itu dengan metode enkapsulasi diharapkan dapat menghasilkan pupuk dengan pelepasan nitrogen yang lambat, ramah lingkungan.

Penelitian serupa telah dilakukan pada pupuk urea dengan hidroksiapatit yang dihasilkan dari sintesis H_3PO_4 dengan $Ca(OH)_2$. Perbandingan yang digunakan antara urea dan hidroksiapatit adalah 6:1. Dari hasil penelitian tersebut didapatkan bahwa HA yang terenkapsulasi oleh urea memiliki pelepasan Nitrogen 12 kali lebih lambat dibandingkan dengan pupuk urea biasa (Kottegoda *et al*,

2017). Oleh karena potensi HA sebagai bahan enkapsulasi yang dapat memperlambat lepasnya nitrogen, maka penulis melakukan suatu penelitian yang berjudul ZA (Amonium Sulfat)-Hidroksiapatit Enkapsulasi Sebagai Pupuk Pelepas Lambat (*Slow Release Fertilizer*) Nitrogen. Melalui penelitian ini diharapkan pelepasan nitrogen dapat optimal dibandingkan dengan penggunaan pupuk ZA yang diaplikasikan secara konvensional.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Bagaimana pengaruh penambahan Hidroksiapatit terhadap karakteristik pupuk ZA (Amonium sulfat)?
2. Bagaimana *release* nitrogen dan model kinetika terbaik dari pelepasan nitrogen pupuk ZA-HA enkapsulasi?
3. Bagaimana karakteristik permukaan ZA-HA enkapsulasi dengan analisis BET (*Brunauer-Emmett-Teller*)?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Menganalisis pengaruh penambahan Hidroksiapatit terhadap karakteristik pupuk ZA (Amonium sulfat)
2. Menganalisis *release* nitrogen model kinetika terbaik dari pelepasan nitrogen pupuk ZA-HA enkapsulasi
3. Menganalisis karakteristik permukaan pupuk ZA-HA enkapsulasi dengan analisis BET (*Brunauer-Emmett-Teller*)

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Bagi pemerintah: dapat memberikan masukan kepada pemerintah mengenai pupuk lepas lambat yang memiliki tingkat efisiensi pada pemupukan lebih tinggi serta dapat membantu mengatasi masalah pemupukan konvensional yang diharapkan dapat meningkatkan kualitas dan kuantitas hasil pertanian di Indonesia.
2. Bagi masyarakat: memberikan informasi kepada masyarakat mengenai penggunaan pupuk lepas lambat (*Slow release fertilizer*).
3. Bagi peneliti: memberikan pengalaman dalam mengaplikasikan ilmu pengetahuan yang didapatkan selama belajar di universitas.

1.5 Batasan Masalah

Batasan masalah penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium
2. Penelitian ini tidak membahas analisis biaya dan energi yang digunakan pada proses pembuatan pupuk lepas lambat (*Slow release fertilizer*)
3. Tidak membahas pelepasan unsur hara lain selain nitrogen
4. Tidak menghitung kadar air pupuk pupuk ZA-HA yang telah terenkapsulasi.

II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pupuk ZA

Menurut PP No. 8 tahun 2001. Pupuk merupakan bahan kimia atau organisme yang berperan dalam penyediaan unsur hara yang dapat dimanfaatkan secara langsung maupun tidak langsung. Secara umum pupuk sendiri terbagi menjadi dua jenis yaitu pupuk organik dan anorganik. Pupuk organik berasal dari makhluk hidup seperti sisa-sisa dari tanaman, kotoran hewan dan sebagainya, sedangkan pupuk anorganik adalah pupuk yang diperoleh dari rekayasa kimia, fisik dan biologis hasil industri atau pabrik pembuat pupuk (Firmansyah, 2011).

Pupuk ZA (zwavelzure ammoniak) atau amonium sulfat adalah pupuk anorganik penyedia nitrogen selain urea bagi tanaman. Kandungan hara terbesar dalam pupuk ini adalah nitrogen (N) 21% dan belerang (S) 24%, dan berbentuk kristal putih (SNI 02-1760, 2005). Pupuk ZA memiliki rumus kimia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Menurut Putra (2013) unsur hara Nitrogen memiliki peranan yang sangat penting bagi tanaman khususnya untuk merangsang pertumbuhan batang, cabang dan daun sedangkan unsur belerang baik untuk pertumbuhan umbi. Menurut Dibia (2015), kandungan Nitrogen dapat meningkatkan daya tahan tanah terhadap air, meningkatkan ketersediaan unsur hara tanah, dapat mengendalikan pH yang terlalu tinggi serta dapat meningkatkan produktivitas tanaman. Bentuk dari pupuk ZA dapat dilihat pada **Gambar 2.1**.



Gambar 2.1 Pupuk ZA
Sumber: Anonymous¹, 2018

Untuk memenuhi hara yang dibutuhkan bagi tanaman, suatu pupuk memiliki syarat mutu produk. Berdasarkan SNI 02-1760-2005, syarat mutu pupuk amonium sulfat (ZA) dijelaskan dalam **Tabel 2.1**.

Tabel 2.1 Syarat Mutu Pupuk Amonium Sulfat (ZA)

No.	Uraian	Satuan	Persyaratan
1	Kadar Nitrogen	%	Min. 20,8
2	Kadar Belerang	%	Min. 23,8
3	Asam bebas sebagai H_2SO_4	%	Min. 0,1
4	Kadar Air	%	Maks. 1,0

CATATAN. Semua persyaratan kecuali kadar air, dihitung berdasarkan bahan kering

2.2 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HA) merupakan sebuah molekul kristalin yang didalam intinya tersusun dari fosfor dan kalsium. Hidroksiapatit memiliki rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ yang termasuk kedalam kelompok senyawa kalsium fosfat (Parahita *et al.*, 2016). Hidroksiapatit merupakan senyawa

kristal dari menyawa kalsium fosfat yang paling stabil. Komponen penyusun hidroksiapatit (% berat ideal) yaitu Ca 39,9%, P 1,5%, H 0,2%, O 41,4% dan rasio ideal antara kalsium-fosfat (Ca-P) adalah 1,67. Kristal hidroksiapatit mempunyai ukuran yang sama dengan kristal hidroksiapatit tulang, yaitu berkisar 20-50 nm.

Secara stokiometri hidroksiapatit memiliki rasio Ca/P sebesar 1,67 yang secara kimia sama dengan mineral tulang manusia (Zakiyah, 2016). HA secara umum digunakan untuk memperbaiki, mengisi, menambahkan dan merekonstruksi ulang jaringan tulang yang telah rusak didalam jaringan lunak (Guzman, 2005). Namun seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan hidroksiapatit ini dapat juga diaplikasikan dalam bidang pertanian dengan menjadikan sebagai bahan pembuat pupuk *Slow Release Fertilizer* atau pupuk lepas lambat untuk mengurangi laju kehilangan Nitrogen dan untuk mengefisienkan pemupukan yang dibentuk dalam Urea-hidroksiapatit dalam *nanohybrid* (Kottegoda *et al.*, 2017). Selain itu hidroksiapatit juga diaplikasikan dalam pengefisienan pupuk fosfor (P) di dalam tanah Andisol dan Oksisol yang memiliki ukuran 100 nm. Hidroksiapatit juga dapat mengurangi kontaminan air permukaan dan air bawah tanah dari fosfat yang hanyut dalam air pada saat pemupukan (Mantalvo, 2015).

2.2.1 Sifat Fisik

Hidroksiapatit merupakan contoh dari biokeramik bioaktif. Bioaktif berarti kemampuan suatu bahan untuk merangsang pertumbuhan tulang baru disekitar *implant*. Permukaan bahan biokeramik bioaktif melekat pada jaringan sehingga mampu menahan beban gaya mekanis diatasnya. Sering terjadi adhesi dipermukaan lebih besar daripada kohesi tulang atau *implant*, bila terjadi keretakan mekanis. Hal tersebut tidak terjadi

pada permukaan melainkan pada tulang atau *implant* (Pane, 2008).

Hidroksiapatit memiliki kandungan utama berupa 39,9% Ca, 18,5 P, 0,2% H, dan 41,41% O. Selain itu Hidroksiapatit memiliki porositas yang baik (Purwasasmita *et al.*, 2008). Dengan porositas yang baik ini memungkinkan terjadinya mekanisme sorpsi yang artinya memungkinkan untuk dapat menyerap (adsorpsi) serta melepaskan (desorpsi) suatu unsur yang mampu diikatnya. Menurut Kottegoda *et al.*, (2017), Hidroksiapatit diaplikasikan untuk menyerap unsur nitrogen serta melepaskan kembali unsur nitrogen tersebut secara perlahan pada mekanisme pupuk lepas lambat (*Slow Release Nitrogen*), selain itu hidroksiapatit juga diaplikasikan sebagai pupuk fosfor (P).

2.2.2 Sifat kimia

Apatit merupakan kristal mineral yang memiliki komposisi $M_{10}(ZO_4)_6X_2$. Komponen yang menempati M adalah Ca, Mg, Sr, Ba, Pb. Komponen Z terdiri dari P, V, As, S, Si, Ge serta komponen X adalah F, Cl, OH, Br (Comodi *et al.*, 2001). HA memiliki rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ yang merupakan komponen utama penyusun jaringan keras (*hard tissue*) seperti tulang dan gigi pada tubuh manusia (Milenko *et al.*, 2004).

Hidroksiapatit memiliki SG (*specific gravity*) 3,08, serbuk murni berwarna putih, berat molekul 502,31 gram/mol dan massa jenisnya 3,156 gram/cm³ (Junqueira dan Jose, 2003). Rasio molar dari Ca/P berpengaruh terhadap kekuatan HA yang disintesis dimana semakin besar rasio Ca/P maka kekuatan akan semakin meningkat dan mencapai nilai maksimal yaitu sekitar 1,67 (HA stoikiometrik). Namun kekuatan akan semakin menurun apabila rasio Ca/P kurang dari 1,67



2.2.3 Sifat biologi

Hidroksiapatit memiliki kemampuan bertahan terhadap korosi, terhadap efek toksis yang dihasilkan korosi dan kemampuan bertahan terhadap perubahan selama pemakaian bahan dilingkungan tubuh, dan tidak menimbulkan reaksi penolakan dari jaringan tubuh, sehingga dikatakan bahwa hidroksiapatit memiliki sifat biokompatibilitas yang tinggi. Hidroksiapatit yang digunakan sebagai pelapis pada logam berpori dapat mempercepat laju pembentukan tulang dalam pori-porinya. Tetapi besarnya pori dapat mengurangi kekuatan bahan. Semua keramik kalsium fosfat memiliki sifat penyerapan ulang atau *biodegradasi*, dengan urutan $\alpha\text{-TCP} > \beta\text{-TCP} \gg \text{hidroksiapatit}$ (Pane, 2008).

2.3 Pupuk Lepas Lambat (*Slow release fertilizer*)

Pupuk lepas lambat atau dikenal dengan pupuk SRF merupakan suatu cara mengoptimalkan penyerapan unsur hara yang mudah hilang, utamanya nitrogen oleh SRF dengan mengendalikan pelepasan unsur nitrogen sesuai dengan waktu dan jumlah yang dibutuhkan tanaman, serta mempertahankan keberadaannya dalam tanah dan kuantitas pupuk yang diberikan lebih sedikit dibandingkan dengan metode konvensional (Nainggolan, 2009). Pembuatan pupuk SRF dapat dilakukan dengan berbagai cara, salah satunya adalah pelapisan dengan bahan tahan air (Ardyati *et al.*, 2012). Pupuk lepas lambat memiliki prinsip kerja memberikan atau melepaskan unsur hara secara perlahan sehingga lebih berpotensi diserap oleh tanaman. Selain itu pupuk SRF sangat baik untuk mengatasi masalah yang menyangkut pemupukan unsur mikro yang bersifat toksik. Prinsip untuk meperlambat

pelepasan unsur hara tersebut dapat dilakukan dengan berbagai cara seperti pengendalian kelarutan didalam air (bahan protein, polimer atau dalam bentuk senyawa lainnya), hidrolisis lambat dan sebagainya (Hidayati, 2014).

Metode SRF yang lain dapat dilakukan dengan cara enkapsulasi. Enkapsulasi merupakan suatu upaya pembalutan bahan yang dapat menyimpan atau menyerap nitrogen (dalam hal ini hidroksiapatit) oleh senyawa *macronutrient* yang bertujuan mengurangi kehilangan nitrogen dalam tanah saat pemupukan terjadi (Kottegoda *et al*, 2011). Pengenkapsulasian yang akan diaplikasikan dalam studi ini yaitu melalui pendekatan *one – step in situ*. Hal ini dikarenakan menurut Praveen dan Qiao (2016) bahwa metode ini cocok diaplikasikan untuk keperluan enkapsulasi, dan penggunaan pendekatan *in situ* lebih baik hasilnya dari pada *ex situ*. Setelah diterapkan pendekatan *one – step in situ* dalam fasa *liquid*, kemudian nukleasi pun terjadi, dan hidroksiapatit akan terlapisi (*coating*) oleh pupuk ZA. Untuk mengubah fasa dari *liquid* ke *solid* maka dilakukan *flash drying* (Kottegoda *et al*, 2017).

2.3.1 Pengujian kekuatan pupuk dan pelepasan hara pada pupuk SRF

Pupuk dapat dikatakan sebagai pupuk lepas lambat apabila memiliki ketahanan saat diaplikasikan pada saat pemupukan. Salah satu faktor yang mempengaruhinya adalah kekuatan pupuk dalam menghadapi pukulan air saat hujan. Pupuk Anorganik umumnya rentan terhadap pukulan air. Untuk menguji kekuatan pupuk SRF terhadap pukulan air dapat dilakukan dengan berbagai cara, salah satunya dengan pengujian pupuk SRF pada ketinggian air tertentu. Menurut Handayani (2014), pengujian ketahanan pupuk dapat dilakukan dengan cara meletakkan pupuk dibawah alat uji titrasi (titran)

dengan ketinggian 20 cm dengan debit tertentu. Kemudian diamati kapan waktu pupuk akan pecah dan melarut dalam air. Waktu tersebut yang menentukan sejauh mana kekuatan pupuk saat diaplikasikan.

Untuk mengetahui laju pelepasan unsur hara didalam air, menurut Handayani (2014) dapat dilakukan melalui metode perkolasi. Perkolasi adalah suatu penyaringan melalui bubuk simplisia yang telah dibasahi. Dalam hal ini pupuk diberikan aliran air dengan debit tertentu suatu pupuk dengan meletakkan pupuk pada suatu kolom. Pupuk yang digunakan telah dicampur dengan menggunakan tanah, pada bagian bawah kolom diberikan penyaring berupa kain wol agar saat dilakukan uji perkolasi tanah tidak terikut pada aliran dan dapat menyumbat selang pengalir. Waktu yang digunakan adalah selama 1 bulan dan pemberian air dilakukan setiap minggu. Dari perkolat yang ditampung ini dapat diuji kelarutan nitrogen yang terjadi pada pupuk.

2.4 Metode pengujian

2.4.1 Kjelhdahl

Menurut Ningtias (2017), metode Kjelhdahl adalah suatu metode yang dapat digunakan untuk menganalisis kandungan nitrogen dalam filtrat. Menurut Rosaini *et al.*, (2015), terdapat tiga langkah dalam proses pengujian menggunakan metode ini yaitu destruksi, destilasi, dan titrasi. Pada tahap destruksi filtrat diambil 1 mL dan dimasukkan dalam labu kjelhdahl. Kemudian ditambahkan selenium sebanyak 2 sudip lalu ditambahkan lagi 12,5 mL H_2SO_4 pekat (95-97%). Kemudian sampel didestruksi pada alat destruksi selama 3-4 jam pada suhu $420^{\circ}C$. Setelah selesai sampel didinginkan terlebih dahulu pada suhu ruang untuk

dilakukan proses destilasi. Dalam tahap destilasi terlebih dahulu labu erlenmeyer diisi dengan 4% dan indikator BCG:MR sebanyak 3-4 tetes. Pada alat destilasi, dilakukan penambahan 60-70 mL NaOH 30% secara otomatis kedalam labu kjeldahl dan dilakukan selama 5 menit. Tahap yang terakhir adalah titrasi dimana pada tahap ini sample hasil penampungan destilat dititrasi menggunakan HCl 0,1 N. Setelah terjadi perubahan warna menjadi hijau kebiruan menandakan proses titrasi telah selesai. Dicatat volume HCl pada tiap masing-masing titrasi kemudian dilakukan perhitungan rumus kadar N dengan (Ningtias, 2017): Perhitungan kadar nitrogen dapat dilihat pada persamaan 1.

$$\%N = \frac{((\text{mL HCl} - \text{mL blanko}) \times \text{FP}) \times [\text{HCl}] \times \text{BM N} \times 100\%}{\text{bobot sampel (g)} \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

2.4.2 BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Uji BET digunakan untuk menganalisis karakteristik permukaan pada bahan. Uji ini biasa diaplikasikan pada arang aktif, dan pada uji ini juga dapat diketahui sisi aktif bahan untuk melakukan adsorpsi (Kristanto *et al.*, 2015). BET juga dapat melakukan analisis mengenai adsorpsi maupun disorpsi isotherm. Menurut Kottegoda *et al.*, (2017), BET digunakan untuk menganalisis luas permukaan pada bahan menggunakan sorpsi isotherm. Sampel yang digunakan berfasa padat (bubuk).

Menurut Firdaus *et al.*, (2013), luas permukaan menjadi suatu hal yang perlu diketahui karena berkaitan dengan sisi aktif dari bahan tersebut dan juga berkaitan dengan aktivitas dari bahan. Selain dapat digunakan untuk mengukur luas permukaan, BET dapat digunakan untuk mengetahui ukuran pori, distribusi pori, volume pori, dan lain sebagainya. Pada pengukurannya, luas permukaan menggunakan teknik adsorpsi fisik dengan

prinsip gaya *van der Waals* yang dinyatakan dalam keseimbangan adsorpsi yang pada umumnya menggunakan adsorpsi gas seperti helium, nitrogen, dan argon. Isoterm keseimbangan digambarkan dengan volume teradsorpsi diplotkan terhadap p/p_0 (p adalah tekanan dan p_0 merupakan tekanan jenuh pada temperatur pengukuran). Secara umum persamaan yang digunakan dalam metode BET dirumuskan sebagaimana persamaan 2 (Zulitchatun *et al.*, 2015):

$$\frac{1}{W[(\frac{p_0}{p})-1]} = \frac{1}{WmC} + [\frac{C-1}{WmC}] \frac{p_0}{p} \dots\dots\dots (2)$$

Sedangkan untuk mengetahui luas permukaan dengan menggunakan BET dapat digunakan rumus perhitungan pada persamaan 3:

$$St = \frac{(Wm.Nacs)}{M} \dots\dots\dots (3)$$

Dalam Metode BET dianggap bahwa molekul padatan paling atas berada pada keseimbangan dinamis. Jika pada permukaan terdapat dua lapisan, maka lapisan paling atas berada pada keseimbangan dalam fase uap padatan. Dalam proses sorpsi isotermis melibatkan mekanisme adsorpsi dan juga desorpsi (Alfiah *et al.*, 2017). Adsorpsi merupakan suatu mekanisme pengumpulan molekul-molekul suatu zat pada permukaan zat lain yang merupakan akibat ketidakjenuhan gaya-gaya pada permukaan zat tersebut. Desorpsi merupakan proses pelepasan kembali ion-ion atau molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif adsorben. Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi adsorpsi-desorpsi isotermis. Faktor tersebut meliputi: karakteristik fisik dan kimia adsorben (luas permukaan dan ukuran pori), karakteristik adsorbat (ukuran molekul dan molaritas molekul), konsentrasi

adsorbat pada larutan, karakteristik larutan, dan lama adsorpsi dan desorpsi.

Secara umum alat yang digunakan untuk menganalisis luas permukaan adalah SAA (*Surface Area Analyzer*). Menurut SAA memiliki prinsip kerja yang didasarkan pada siklus adsorpsi dan desorpsi isotermis gas N_2 pada sampel bubuk. Dengan mengetahui kandungan nitrogen yang dimasukkan pada sampel, maka sensor tekanan akan menghasilkan data tekanan proses yang bervariasi. Alat SAA memiliki dua bagian utama yaitu *Degasser* dan *Analyzer*. *Degasser* memiliki fungsi untuk menghilangkan gas-gas yang terserap (*degassing*) dengan memanaskan secara vakum. Suhu yang sering digunakan berkisar antara 200-300°C dengan waktu kurang lebih 6 jam. Suhu pemanasan tergantung pada karakteristik bahan yang akan diuji.

2.5 Adsorpsi

Menurut Suzuki (1990) dalam (Andreas *et al.*, 2014), adsorpsi merupakan suatu peristiwa terikatnya fluida, baik itu gas maupun cairan dalam suatu padatan atau cairan (adsorben) dan membentuk suatu lapisan tipis (adsorbat) pada bagian permukaannya. Adsorpsi dan absorpsi merupakan suatu kondisi atau keadaan yang berbeda dimana pada peristiwa adsorpsi konsentrasi pada permukaan partikel lebih tinggi dibandingkan pada bagian dalam partikel. Kecepatan adsorpsi juga lebih cepat pada permukaan dibandingkan pada bagian dalam partikel, sedangkan pada peristiwa absorpsi konsentrasi partikel sama disemua material, terjadi secara konstan dan partikel adsorben terdistribusi secara merata. Salah satu jenis adsorben yang baik adalah hidroksiapatit (HA). Hidroksiapatit mampu

melakukan penyerapan yang tinggi terhadap aktinida dan logam berat, memiliki kelarutan air yang rendah, stabilitas tinggi pada saat reduksi dan oksidasi serta biaya yang diperlukan masih dalam teraf terjangkau (Ghahremani *et al.*, 2012)

Menurut Agusta (2012) pada molekul-molekul adsorben terjadi gaya yang tidak seimbang. Gaya tersebut meliputi gaya kohesi dimana akan terjadi tarik-menarik antara molekul sejenisnya dan molekul yang tidak sejenis terjadi tolak menolak. Gaya yang lain adalah gaya adhesi dimana pada gaya ini molekul yang berbeda jenisnya akan terjadi tarik-menarik sedangkan molekul yang sama akan saling menolak. Gaya ini dapat menyebabkan antara zat-zat yang berbeda saling terikat dengan baik. Ketidakseimbangan gaya inilah yang menyebabkan adsorben cenderung menarik zat-zat lain yang bersentuhan pada bagian permukaan material tersebut.

Menurut Hendra (2008), terdapat tiga tahapan dalam proses adsorpsi. Ketiga tahapan tersebut meliputi:

1. Perpindahan makro, dimana pada proses ini terjadi pergerakan molekul adsorbat melalui sistem makroskopi adsorben.
2. Perpindahan mikro, dimana pada proses ini terjadi pergerakan molekul adsorbat melalui sistem sistem mesopori adsorben.
3. *Sorption* terjadi pengikatan molekul adsorbat pada dinding atau permukaan adsorben dibagian dinding pori dari sistem mikro dan mesopori.

Berdasarkan gaya penahan partikel adsorbat terdapat dua jenis adsorpsi. Adsorbsi tersebut meliputi (Khairunisa, 2008):

1. Adsorpsi fisika

Adsorpsi ini disebabkan oleh gaya van der Waals dan gaya elektrostatik antara molekul adsorbat dan atom permukaan adsorben

2. Adsorpsi kimia

Adsorpsi ini disebabkan oleh gaya kimia atau terbentuk ikatan kovalen dan ikatan ion antar molekul adsorbat dengan adsorben atau lebih dikenal dengan peristiwa adsorpsi.

Isoterm sorpsi merupakan suatu persamaan yang menghubungkan jumlah zat terlarut yang mengadsorpsi kepadatan dengan konsentrasi kesetimbangan zat terlarut pada larutan pada temperatur tertentu. Suatu adsorpsi akan berjalan dengan baik apabila memiliki luasan yang cukup besar (Cui *et al.*, 2014 dalam Fifiyana *et al.*, 2016). Untuk mengukur luas permukaan HA yang digunakan sebagai adsorben adalah BET

2.6 Kinetika Pelepasan (*Release*) Nitrogen

Pelepasan nitrogen merupakan hal yang sangat penting dalam pupuk SRF. Kecepatan *release* sangat menentukan seberapa efektif suatu pupuk SRF. Untuk mengetahui kinetika pelepasan Nitrogen, dapat digambarkan menjadi 4 model yaitu, kinetika orde 0, kinetika orde 1, Higuchi model, dan Korsmeyer-Peppas model. Keempat model kinetika ini biasa diterapkan pada *release* obat dalam bidang farmasi, salah satunya dalam pengiriman obat (*drug delivery*) (Jose *et al.*, 2013).

2.6.1 Kinetika reaksi orde nol (0)

Dalam kinetika orde nol (0) mengikuti persamaan 4 (Jose *et al.*, 2013):

$$Q_1 = Q_0 + k_0 t \dots \dots \dots (4)$$

Pada kinetika orde 0, grafik yang didapatkan linear. Pada kinetika orde nol ini profil disolusi lambat karena tidak terjadi pemilahan sistem dengan asumsi perubahan pada area disolusi yang dijaga pada kondisi *equilibrium* (setimbang) (Jose *et al.*, 2013). Menurut Kottegoda *et al*, (2017), pada grafik dengan kinetika orde nol menunjukkan fungsi waktu terhadap kumulatif persentase nitrogen yang dilepaskan. Waktu ditunjukkan dalam satuan detik sedangkan kumulatif persentase pelepasan nitrogen dalam gram.

2.6.2 Kinetika reaksi orde satu (1)

Dalam kinetika reaksi orde 1 mengikuti persamaan (Jose *et al.*, 2013):

$$\text{Log } Q_t = \text{Log } Q_0 + \frac{K_1 t}{2,303} \dots\dots\dots (5)$$

Pada kinetika orde 1 ini , grafik logaritma desimal dari jumlah zat yang dilepaskan terhadap waktu akan linear. Model ini biasa diterapkan pada profil zat terlarut air pada material porous (Jose *et al.*, 2013). Pada kinetika orde 1 ini palarut padat dalam media cair secara tidak langsung menunjukkan *surface action* dari beberapa deduksi. Menurut Kottegoda *et al* (2017), grafik yang dihasilkan dengan metode ini menunjukan fungsi waktu terhadap log kumulatif persentase *release* nitrogen. Waktu ditunjukkan dalam satuan detik sedangkan kumulatif persentase pelepasan nitrogen dalam gram.

2.6.3 Higuchi model

Dalam kinetika dengan model Higuchi mengikuti persamaan (Jose *et al.*, 2013):

$$F_t = K_H t^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

Pada model kinetika reaksi ini didasarkan pada kualifikasi pelepasan obat yang didapatkan dari turunan persamaan yang sangat sederhana yang menggambarkan proporsionalitas langsung antara jumlah kumulatif zat (obat) yang di lepaskan setiap waktu berdasarkan pendekatan *Pseudo-steady-state*. Higuchi model menjelaskan pelepasan suatu zat pada akar pangkat yang berdasarkan pada difusi Fickian persamaan (Jose *et al.*, 2013).

2.6.4 Korsmeyer-Peppas Model

Dalam kinetika dengan model Korsmeyer-Peppas mengikuti persamaan persamaan (Jose *et al.*, 2013):

$$\frac{M}{M_{\infty}} = k \dots \dots \dots (7)$$

Pada model kinetika reaksi ini berdasar pada hukum Fick. Model ini digunakan untuk menggambarkan pelepasan zat terlarut saat mekanisme yang berlaku adalah kombinasi antara difusi zat- Fickian transport-, and in Case II transport e non-Fickian dikontrol dengan relaksasi rantai polimer. Model ini biasa diaplikasikan untuk menganalisis pelepasan suatu zat pada sistem polimerik (Jose *et al.*, 2013). Menurut Kottegoda *et al*, (2017), grafik yang dihasilkan dengan metode ini menunjukkan fungsi waktu terhadap Log fraksional pelepasan nitrogen terhadap log waktu.



III METODE PELAKSANAAN

3.1 Waktu dan tempat pelaksanaan

Penelitian dilakukan pada bulan Februari sampai Juni 2018. Tahap pembuatan *ZA-HA Slow Realease fertilizer (ZA-HA SRF)* enkapsulasi dilaksanakan di laboratorium Bioindustri Jurusan Teknologi Industri Pertanian Universitas Brawijaya dan uji laju pelepasan unsur hara pada pupuk dilakukan di laboratorium Sentral Ilmu Hayati (LSIH) Universitas Brawijaya, sedangkan uji BET dilakukan di laboratorium Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Surabaya (UNESA).

3.2 Alat dan bahan

Alat yang digunakan dalam pembuatan HA-Za fertilizer yaitu:

- 1 *Magnetik stirrer (Cimarec Thermo Scientific)* berfungsi untuk mencampurkan pupuk ZA dengan hidroksiapatit.
- 2 *Beaker glass (pyrex iwaki)* digunakan untuk tempat melarutkan larutan dan sebagai tempat bahan saat dihomogenkan (*stirrer*)
- 3 Gelas ukur (*pyrex iwaki*) digunakan untuk mengukur volume larutan
- 4 Labu ukur (*pyrex iwaki*) digunakan untuk mengencerkan larutan
- 5 Spatula kaca digunakan untuk menghomogenkan larutan
- 6 Labu Erlenmeyer (*pyrex iwaki*) digunakan sebagai pengampung destilat, dan juga tempat saat dilakukan titrasi

- 7 Neraca analitik (Sartorius GE 2102) digunakan untuk mengukur massa bahan
- 8 Oven (Memmert UF 55) digunakan untuk mengeringkan pupuk
- 9 Kertas Alumunium Foil digunakan sebagai cawan untuk meletakkan bahan setelah di stirrer
- 10 Loyang digunakan untuk meletakkan bahan saat dilakukan pengovenan
- 11 Meinzer 100 mesh berguna untuk mengayak debu saring
- 12 Kertas saring berfungsi untuk menyaring kotoran yang mungkin terikut pada saat pengujian daya larut pupuk pada pengujian dengan perkolasi.
- 13 Selang infus berfungsi mengalirkan akuades pada saat uji perkolasi
- 14 Alat uji perkolasi berfungsi untuk menguji daya tahan pupuk.
- 15 Pipet ukur (*pyrex iwaki*) berfungsi untuk mengambil larutan dengan volume tertentu.
- 16 Pipet tetes digunakan untuk mengambil bahan dengan volume kecil
- 17 Alat destruksi (Büchi Digestion Unit K-425) digunakan sebagai pemanas sekaligus tempat berlangsungnya proses destruksi
- 18 Alat destilasi (Büchi Destillation K-350) digunakan untuk mendestilasi sample
- 19 Labu destruksi (Büchi) digunakan untuk meletakkan sample saat dilakukan proses destruksi maupun destilasi
- 20 Lemari asam (FH-120 G. *Standart*) dan digunakan untuk mengambil asam dan basa kuat
- 21 Statif dan klem digunakan untuk menjepit buret dan alat perkolasi

- 22 Alat SAA (*Surface Area Analyzer*) menganalisis karakteristik permukaan HA maupun ZA-HA
- 23 Buret (*pyrex iwaki*) digunakan untuk tempat HCl pada saat proses titrasi serta digunakan untuk tempat aquades pada saat perkolasi berlangsung

Bahan yang digunakan dalam pembuatan ZA-HA SRF yaitu:

- 1 Pupuk Za yang dijual dipasaran sebagai bahan untuk enkapsulasi hidroksiapatit
- 2 Bubuk hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dengan suhu kalsinasi 800°C , ukuran hidroksiapatit dengan diameter antara $5.76\ \mu\text{m}$ sampai $132.64\ \mu\text{m}$ (Ulfiya,2017).
- 3 Akuades berfungsi sebagai bahan pengujian kelarutan dan ketahanan pupuk dan juga sebagai pelarut.
- 4 Selenium berfungsi sebagai katalis yang akan mempercepat reaksi oksidasi pada saat proses destruksi berlangsung
- 5 H_2SO_4 98% berfungsi untuk mengoksidasi dan akan mendestruksi bahan
- 6 Indikator *methil red* (MR) digunakan sebagai indikator warna
- 7 NaOH 30% berfungsi untuk menciptakan suasana basa berlebih
- 8 Asam borat (HBO_3) 4% berfungsi sebagai penangkap nitrogen saat proses destilasi
- 9 HCl 0,1 Ndigunakan untuk menetralkan pH pada saat proses titrasi dan sebagai penentu kadar nitrogen pada bahan atau *sample*
- 10 Pasir saring 100 mesh berfungsi membantu penyaringan dalam proses perkolasi dan menahan

agar *sample* tidak langsung terbentur aquades pada saat proses perkolasi

3.3 Metode penelitian

Metode yang akan digunakan penelitian ini adalah metode analisis deskriptif yang bertujuan untuk memberikan gambaran umum tentang data yang diperoleh kemudian digunakan untuk menjelaskan karakteristik yang dimiliki obyek penelitian (Jasaputra dan Slamet, 2008). Dalam penelitian ini digunakan dua jenis pupuk yaitu ZA murni yang berfungsi sebagai kontrol dan juga ZA HA dengan perbandingan 6:1. Pengulangan yang dilakukan sebanyak 2 kali. Metode pengujian kadar nitrogen pada pupuk dengan metode Kjeldahl, dan pengujian karakteristik permukaan bahan dengan alat *Surface Area Analyzer* dengan metode BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.4 Tahapan penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap, antara lain:

1. Preparasi pupuk ZA dan hidroksiapatit
2. Pembuatan pupuk ZA-hidroksiapatit
3. Pengujian pelepasan Nitrogen
4. Pembuatan grafik kinetika Pelepasan Nitrogen pada bahan
5. Pengujian karakteristik permukaan pada bahan dengan BET

3.5 Prosedur penelitian

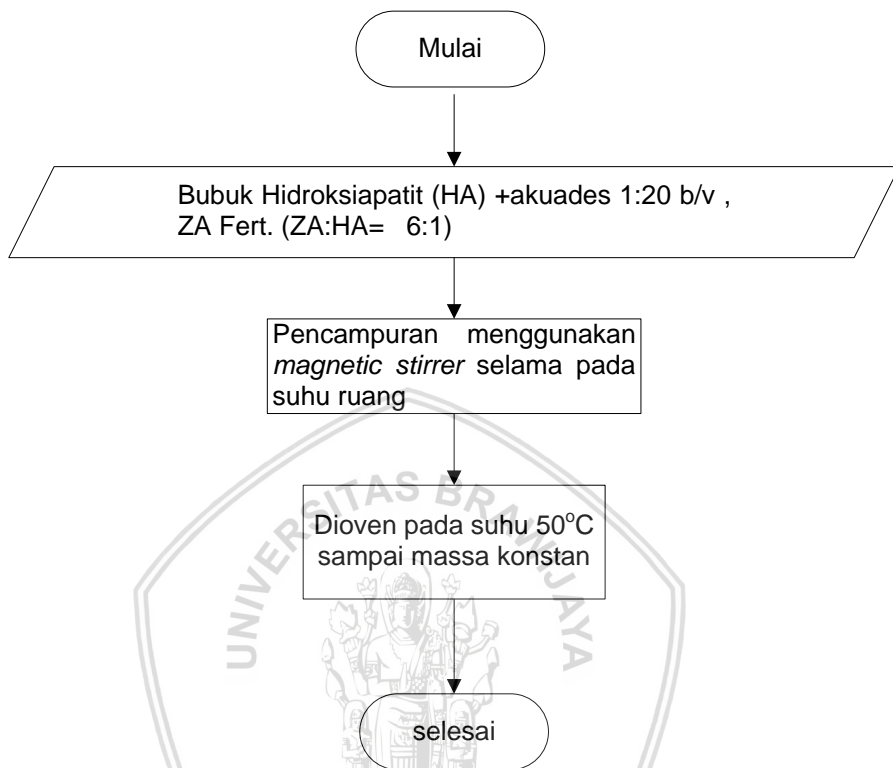
3.5.1 Preparasi pupuk ZA dan hidroksiapatit.

Pupuk ZA yang digunakan merupakan pupuk ZA berbentuk butir dan berwarna putih yang biasa dijual dipasaran . Hidroksiapatit yang

digunakan merupakan hidrosipatit yang disintesis dari sisik ikan kakap merah dengan suhu kalsinasi 800°C. Metode pembuatan hidroksiapatit yang digunakan adalah kimia basah (*Wet Chemical*). Sebelum dilakukan pencampuran pupuk ZA dengan hidroksiapatit dipastikan bahwa bahan- bahan tersebut dalam kondisi baik baik dari segi warna dan juga bahan dalam kondisi kering (Ulfiyana, 2017).

3.5.2 Pembuatan pupuk ZA-Hidroksiapatit Enkapsulasi

Menurut Kottegoda *et al.*, 2017, Pupuk ZA-Hidroksiapatit dilakukan dengan cara membuat perbandingan massa antara pupuk ZA dengan Hidroksiapatit 6:1. Hal ini dilakukan karena dengan menggunakan perbandingan tersebut hidroksiapatit dapat terenkapsulasi secara sempurna oleh pupuk ZA. Pada proses pembuatan pupuk ZA-hidroksiapatit, pupuk ZA dan hidroksiapatit ditimbang dengan menggunakan timbangan analitik. Hidroksiapatit sebanyak 1 gram yang telah ditimbang kemudian ditambahkan dengan aquades dengan perbandingan hidroksiapatit dan aquades 1:20 b/v. Langkah selanjutnya pupuk ZA dimasukkan kedalam campuran hidroksiapatit dan aquades dan kemudian dihomogenkan dengan menggunakan *magnetik stirrer* selama 1 jam pada suhu ruang. Setelah larutan ZA-HA didapatkan, langkah terakhir adalah pengeringan pupuk dengan menggunakan oven suhu 50°C sampai berat konstan. Prosedur kerja dapat dilihat pada **Gambar 3.1**.

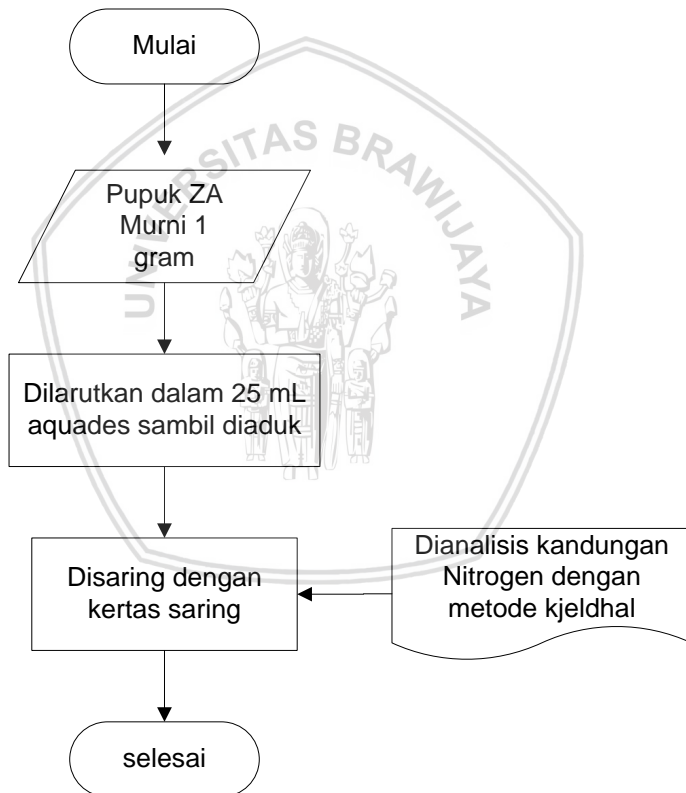


Gambar 3.1 Diagram Alir Proses pembuatan pupuk ZA-Hidroksiapatit

3.5.3 Pengujian Kadar Nitrogen Total

Pengujian kadar nitrogen total digunakan untuk mengetahui kadar nitrogen yang terdapat pada pupuk. Selain itu digunakan sebagai pertimbangan pemilihan pupuk yang tepat sebagai bahan baku pupuk yang digunakan sebagai enkapsulasi. Pada penelitian ini digunakan dua jenis pupuk ZA berdasarkan merk dagangnya yaitu merk Petrokimia (ZA₁) dan merk ZA Tawon (ZA₂). Dari kedua jenis pupuk tersebut digunakan pupuk dengan kadar nitrogen total tertinggi. Massa

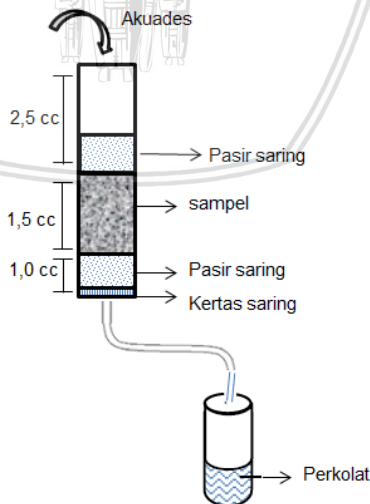
pupuk yang digunakan adalah 1 gram. Pupuk selanjutnya dilarutkan dalam 25 mL aquades. Setelah larut dengan sempurna dilakukan penyaringan dengan kertas saring (Whatman 41) untuk memisahkan kotoran yang terdapat pada pupuk dan dilakukan uji kadar Nitrogennya dengan metode Kjeldhal. Prosedur Pengujian kadar Nitrogen awal dapat dilihat pada **gambar 3.2**



Gambar 3.2. Diagram Alir pengujian kadar nitrogen total

3.5.4 Pengujian Pelepasan Nitrogen

Pada pengujian pelepasan kandungan nitrogen pada pupuk digunakan metode perkolasi. Perlakuan dilakukan pada 11 variasi waktu yaitu 120 detik, 240 detik, 360 detik, 480, 600 detik, 720 detik, 840 detik 960 detik, 1080 detik, 1200 detik dan 3600 detik. Pupuk yang digunakan adalah pupuk ZA yang berfungsi sebagai kontrol dan juga pupuk ZA hidroksiapatit enkapsulasi. Massa pupuk ZA-Hidroksiapatit dan pupuk ZA yang digunakan sebanyak 1 gram. Pada perkolasi ini dilakukan dengan laju 3 mL/menit. Perkolasi dilakukan dengan cara meneteskan akuades melalui alat titrasi dan kemudian dianalisis perkolat yang ditampung dengan metode Kjeldhal. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui perbandingan pelepasan nitrogen yang terjadi pada kedua jenis pupuk. Untuk simulasi pengaliran dilakukan simulasi aliran agar aliran stabil Untuk metode pengujian dapat dilihat pada **Gambar 3.3**.



Gambar 3.3 Uji perkolasi

sumber: Handayani (2014)

Dari gambar diatas digunakan pasir saring dengan ukuran 100 mesh sebanyak (5 gram) dengan tebal 1 ml pada pada bagian atas dan bawah. Tempat penampung berupa suntikan dengan volume 5 cc, berbahan pp, berwarna jernih. Penampung yang digunakan untuk menampung perkolat adalah botol gelap dengan volume 100 ml. Selang yang digunakan adalah selang infus dengan pamjang 5 cm.

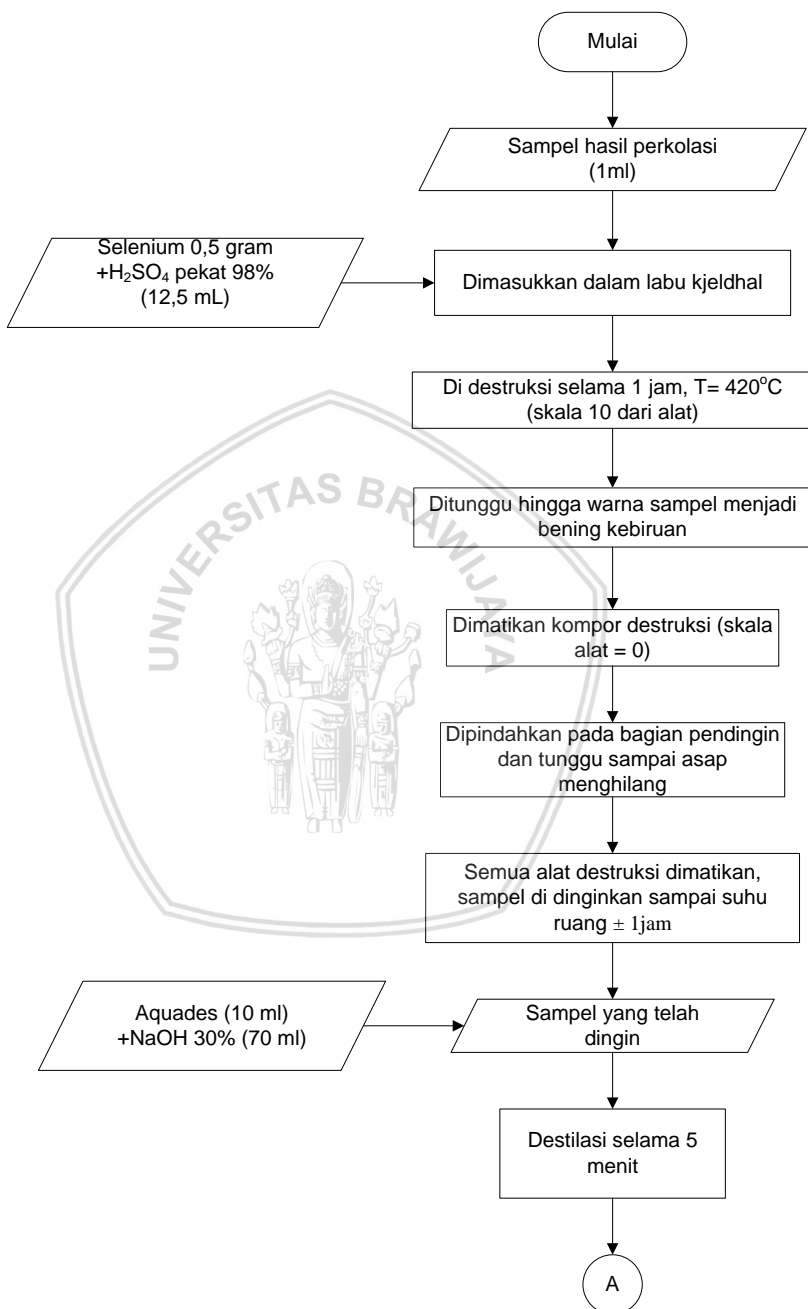
3.5.5 Pengujian kadar Nitrogen dengan Kjeldahl

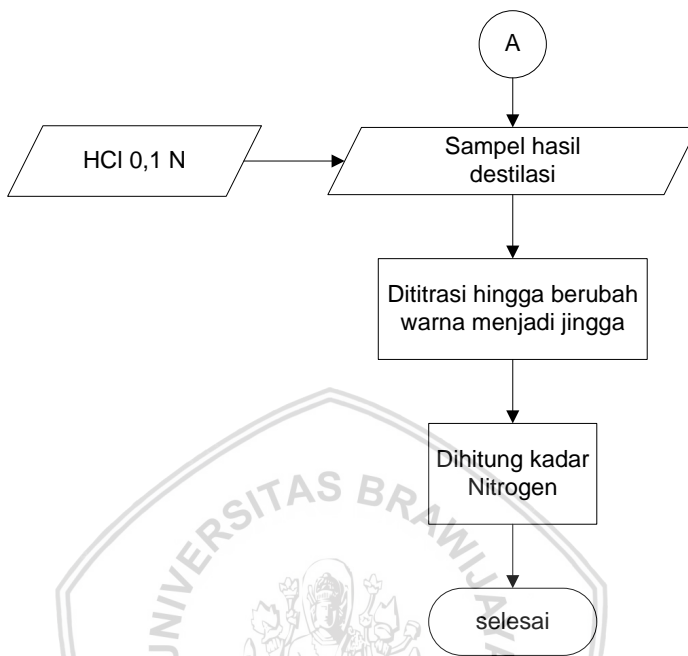
Untuk menganalisis kandungan Nitrogen pada pupuk dilakukan proses analisis dengan metode kjeldahl. Terdapat tiga tahapan dalam metode ini yaitu metode destruksi, destilasi, dan titrasi. Metode destruksi yang digunakan adalah destruksi basah dengan memberikan asam kuat pada proses pendestruksiannya. Asam kuat yang digunakan adalah asam sulfat (H_2SO_4) 98%. Langkah-langkah dalam proses destruksi yaitu diambil 1 mL sample yang akan diuji (hasil perkolasi), sample pengujian nitrogen awal (Pupuk ZA murni), blanko (aquades) dan dimasukkan pada labu kjeldahl. Setelah sampel dimasukkan dalam labu kjeldhal ditambahkan 12,5 mL H_2SO_4 pekat (98%) dan selenium sebanyak 0,5 gram. Kemudian sampel didestruksi pada alat destruksi selama 1 jam pada suhu dengan level 10 dari alat ($\pm 420^\circ\text{C}$). Setelah selesai sampel didinginkan terlebih dahulu pada suhu ruang selama lebih 1 jam, setelah itu dilanjutkan dengan proses destilasi. Dalam tahap destilasi terlebih dahulu labu erlenmeyer 250 ml

diisi dengan asam borat 4% sebanyak 20 ml dan indikator *methil red* sebanyak 3 tetes. Sebelum dilakukan destilasi, sample terlebih dahulu ditambah dengan aquades sebanyak 10 ml dan 70 mL NaOH 30% kedalam labu kjheldahl (labu destruksi). Penambahan aquades berfungsi untuk menghindari kejutan pada sample saat ditambahkan dengan NaOH. Setelah itu sample dimasukkan pada alat destilasi selama 5 menit. Hasil destilasi ditampung pada labu erlenmeyer yang telah berisi asam borat dan indikator *methil red*. Destilasi berhasil jika terjadi perubahan warna larutan asam borat yang telah ditambah indikator dari merah menjadi kuning. Tahap yang terakhir adalah titrasi dimana pada tahap ini sample hasil penampungan destilat dititrasi menggunakan HCl 0,1 N. perubahan warna menjadi jingga menandakan titrasi telah selesai. Kemudian dicatat volume HCl pada tiap masing-masing titrasi kemudian dilakukan perhitungan rumus kadar N dengan rumus:

$$\%N = \frac{((\text{mL HCl} - \text{mL blanko}) \times \text{FP}) \times [\text{HCl}] \times \text{BM N} \times 100\%}{\text{bobot sampel (g)} \times 1000}$$

Prosedur Pengujian kadar Nitrogen awal dapat dilihat pada **Gambar 3.3**





Gambar 3.4. Diagram Alir pengujian Kadar Nitrogen Terlarut dengan Metode Kjeldhal

Hasil pengujian kadar nitrogen didapatkan konsentrasi nitrogen tiap sampel dalam satuan kadar (%). Untuk mengetahui seberapa nilai dari nitrogen pupuk yang mampu di *release* dinyatakan dalam perbandingan antara nitrogen yang mampu di *release* dengan dengan total nitrogen total dalam pupuk. Nilai inilah yang dapat menyatakan seberapa besar kemampuan nitrogen dalam pupuk untuk terlarut dalam air ketika diaplikasikan kepada tanaman. Selain itu nilai *release* ini dapat digunakan untuk menggambarkan seberapa banyak pupuk yang dibutuhkan oleh suatu tanaman ketika diaplikasikan pada tanaman. Untuk menghitung banyak nitrogen dalam sampel dapat dinyatakan dalam rumus sebagai berikut :

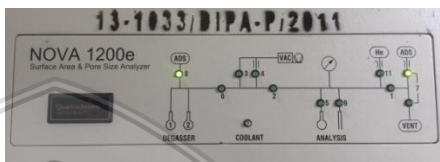
$$\text{Nitrogen terlepas} = \frac{\text{kadar nitrogen akumulasi sampel (\%)}}{\text{kadar nitrogen total (\%)}} \dots\dots(8)$$

Setelah didapatkan data pelepasan nitrogen pada masing-masing sample dari kedua jenis pupuk, maka akan dibuat grafik pelepasan nitrogennya. Dari grafik inilah kemudian dibuat empat jenis model kinetika pelepasan nitrogen. Model tersebut meliputi kinetika orde 0 (sumbu x mewakili variabel waktu (s) dan y sebagai persentase kumulatif pelepasan nitrogen (g), kinetika orde 1 (sumbu x mewakili variabel waktu (s) dan y (sebagai log persentase kumulatif pelepasan nitrogen (g)), Higuchi model dimana persentase kumulatif pelepasan nitrogen (g) sebagai fungsi *root time* , dan Kormeyer-Peppas model dimana log time sebagai fungsi log fractional release. Setelah itu akan dianalisa model yang cocok untuk kinetika pelepasan nitrogennya berdasarkan nilai R^2 yang didapat. Model terbaik yaitu model yang memiliki R^2 mendekati nilai 1.

3.5.6 Pengujian karakteristik permukaan bahan dengan BET

Untuk penganalisis Adsorbsi-Desorbsi *Isotherms* serta karakteristik luasan sisi aktif dari hidroksipatit yang diaplikasikan pada pupuk digunakan digunakan alat BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Kottegoda *et al.*, 2017).Bahan yang digunakan untuk pengujian berupa bubuk ZA-HA SRF dengan massa 1 gram dan bubuk HA. Sampel akan dianalisis di laboratorium Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya. Sebelum melakukan pengujian pastikan semua instalasi tersambung dengan baik dan nyalakan komputer. Setelah komputer siap sampel sebanyak kurang lebih 1 gram ditempatkan pada tempat degassing. Pada preparasi sampel, nyalakan heating mantle dan atur temperaturnya. Temperatur di

sesuaikan dengan bahan uji kemudian atur keluarnya gelembung gas nitrogen 3-5 gelembung/detik. Setelah itu masukkan metal flow tube dalam sampel dan di tunggu hingga tidak ada uap yang keluar. Langkah terakhir dari preparasi sampel adalah mematikan heating mantle. Setelah preparasi sampel selesai langkah yang kedua adalah analisa sampel. Sampel dimasukkan dalam batang kuarsa kemudian disetting pada holder station dengan susunan o-ring, adaptor slave dan knurled retainer ring. Setelah itu masukkan nitrogen pada dewar dan dilakukan penyetingan alat. Jalankan file nova Win, start program dan dilanjutkan dengan login user nova. Langkah berikutnya adalah di klik menu operation dan di pilih analysis. Maka akan keluar pilihan parameter yang akan diuji. Setelah dipilih parameter yang akan di uji, langkah yang terakhir adalah pencetakan hasil analisis. Cara melakukan pencetakan adalah membuka file dan dicetak dalam format PDF, kemudian diberikan nama dan disimpan file untuk melihat grafik dan kemudian di lakukan pencetakan. Setelah analisis selesai dilanjutkan dengan mematikan instrumen. Prosedur Pengujian karakteristik permukaan dengan BET dijelaskan pada **Lampiran 11**. Alat kerja Surface Area Analyzer (SAA) dapat dilihat pada **Gambar 3.5**.



Gambar 3.5 Instrumen SAA Nova 1200 e



IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik Pupuk ZA-Hidroksiapatit

Hasil *blending* menghasilkan pupuk berbentuk suspensi kental dan berwarna coklat mendekati jingga. Selanjutnya suspensi kental ini di keringkan menggunakan oven dengan suhu 50°C selama 24 jam didapatkan pupuk dengan bentuk bubuk kasar dengan kadar air $\pm 11\%$. Tekstur yang dihasilkan juga lebih tahan terhadap air (kelarutan dalam air lebih rendah) Kenampakan fisik dari pupuk ZA-Hidroksiapatit dapat dilihat dalam **Gambar 4.1**.



Gambar 4.1 Pupuk ZA-HA

Dari hasil pupuk yang didapatkan terlihat bubuk hidroksiapatit tidak tercampur sempurna dengan pupuk ZA dan masih bisa dibedakan antar partikelnya. Hal ini dikarenakan pelarut yang digunakan adalah aquades sedangkan hidroksiapatit memiliki sifat sedikit larut dengan aquades (Fatimah, 2016). Percampuran yang tidak sempurna ini dianggap baik karena bisa dipastikan bahwa perilaku pencampuran dengan magnetik *stirrer* maupun pengeringan pupuk tidak merusak sifat fisik dari Hidroksiapatit itu sendiri.

Modifikasi pupuk ZA dengan HA digunakan perbandingan ZA:HA adalah 6:1 mengacu pada penelitian Kottegoda *et al.*, (2017), dimana perbandingan Urea: HA adalah 6:1 dan merupakan perbandingan optimum agar HA dapat terenkapsulasi dengan sempurna yang berarti bahwa HA dapat mengadsorpsi unsur nitrogen pada pupuk dalam keadaan optimal.

Penelitian ini menggunakan pupuk majemuk ZA dimana unsur terbesar penyusunnya adalah unsur N sebesar 21% dan unsur S sebesar 24%. Pada penelitian ini tidak membahas unsur hara yang lain dan hanya membahas unsur N yang terkandung pada pupuk ZA. Kadar nitrogen total pupuk ZA sangat penting diketahui karena digunakan sebagai pembanding nitrogen pada saat proses terjadinya *release* nitrogen pada pupuk. Pengujian nitrogen total dilakukan pada pupuk yang dicairkan dimana untuk menguji kandungan nitrogen total digunakan ZA sebanyak 1 gram dilarutkan didalam 25 mL akuades dan kemudian dilakukan analisis kandungan nitrogen menggunakan metode Kjeldhal. Hasil percobaan nilai nitrogen pada pupuk disajikan dalam **Tabel 4.1**. Kadar N dari pupuk ZA dipasaran dengan beberapa merk dagang berkisar antara 25,38%-26,95%. Berdasarkan SNI 4146:2013 (SNI pengujian kandungan Nitrogen dalam pupuk) menyatakan bahwa senyawa nitrogen merupakan senyawa nutrisi yang berfungsi penting dalam proses fotosintesis tumbuhan, dan juga unsur penyubur yang dapat terdistribusi di lingkungan maupun sumber-sumber air. Pengujian kadar nitrogen dilakukan secara titrasi melalui proses destilasi Kjeldhal. Dalam prinsipnya senyawa nitrogen organik dengan H_2SO_4 dan katalis, diubah menjadi garam amonium. Dengan prinsip penambahan asam kuat ini amonia akan dibebaskan dan bereaksi dengan asam borat atau asam sulfat membentuk amonium dan kemudian ditetapkan secara titrimetri sehingga didapatkan nilai kadar nitrogennya.

Tabel 4.1 Kadar Nitrogen bahan baku

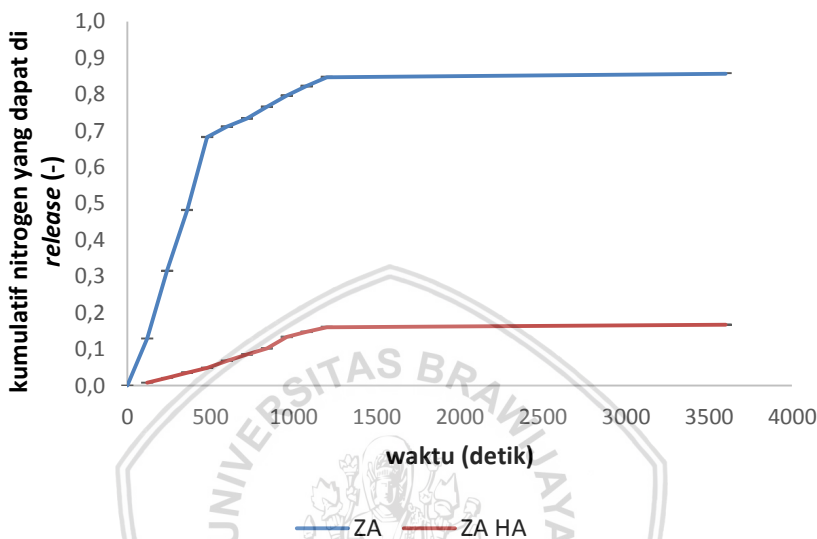
No	Nama Bahan	Kadar N (%)	Keterangan	Sumber
1	Pupuk ZA komersial	21	Teoritis	Arief, et al (2016)
2	Pupuk ZA ₁	26,95	Eksperimen	-
3	Pupuk ZA ₂	25,38	Eksperimen	-

Berdasarkan data tabel diatas menunjukkan bahwa kadar nitrogen pada pupuk ZA₁ lebih tinggi dari pada ZA₂. Selain Hal inilah yang menjadi pertimbangan pemakaian pupuk ZA₁ sebagai bahan baku enkapsulasi. Dari tabel juga terlihat perbedaan kadar nitrogen antara teoritis dengan pengujian. Perbedaan tersebut mungkin disebabkan karena ZA komersial yang diperoleh dipasaran tidak murni dan terdapat tambahan sumber nitrogen dari unsur lingkungan, akan tetapi kedua jenis pupuk ZA komersial tersebut masih sesuai dengan SNI pupuk ZA, dimana berdasarkan SNI 02-1760-2005 menyatakan bahwa kadar minimum nitrogen dari pupuk ZA sebesar 20,8%. Pada penelitian digunakan ZA₁ sebagai bahan enkapsulasi dari HA.

4.2 Pelepasan Nitrogen pada pupuk *Slow Release*

Hasil dari *release* nitrogen disajikan dalam **Lampiran 2** dan **Gambar 4.2**. dari gambar yang disajikan dapat dilihat kadar *release* dari nitrogen disajikan dalam bentuk akumulasi. Berdasarkan hasil perhitungan kadar nitrogen didapatkan kadar nitrogen dalam bentuk persentase (%) yang kemudian di konversi kedalam bentuk akumulasi nitrogen. nilai akumulasi ini menyatakan seberapa banyak nitrogen dalam sampel yang dapat di *release*. Nilai total akumulasi nitrogen dalam pupuk adalah 1. Nilai akumuasi 1 atau 100% menunjukkan bahwa kandungan nitrogen dalam pupuk telah dapat di *release* sepenuhnya atau tidak terjadi kehilangan nitrogen pada saat

proses perkolasi. Dari grafik dapat dilihat *release* nitrogen pada ZA jauh lebih tinggi dari pada pupuk ZA-HA.



Gambar 4.2 Grafik pelepasan nitrogen dari ZA dan ZA- HA

Dari data penelitian pada **Lampiran 2** dapat dilihat bahwa pelepasan nitrogen pada pupuk ZA sangat cepat. ZA dapat melepaskan nitrogen sebanyak 85,6% dari total nitrogen yang tersedia dalam pupuk ZA (0,856 bagian dari keseluruhan kandungan nitrogen pupuk) selama 3600 detik. Tingkat pelepasan nitrogen dalam pupuk ZA ini sangatlah tinggi. Faktor yang menyebabkan cepatnya pelepasan nitrogen disebabkan karena sifat ZA yang mudah larut dalam air dan juga sifat volatilitas yang tinggi. Hal ini dapat diamati saat pengujian dengan perkolasi pupuk ZA sudah terlarut sempurna pada waktu sekitar 12 menit yang ditandai dengan sudah tidak terlihatnya pupuk pada alat perkolasi. Secara kasat mata pupuk dapat terlarut sempurna pada waktu sekitar 12 menit akan tetapi masih terdapat kandungan nitrogen yang tertahan pada pasir

saring walaupun jumlahnya sudah sangat sedikit. Menurut Nainggolan *et al* (2009), Nitrogen memiliki sifat memiliki tingkat volatilitas yang tinggi dan mudah tercuci. Nitrogen yang hilang inilah yang menyebabkan pupuk menjadi tidak efektif digunakan. Selain itu banyaknya nitrogen yang terhilang dalam bentuk nitrat akibat pencucian dapat menyebabkan pencemaran lingkungan seperti pencemaran air maupun lahan pertanian yang berdampak pada keseimbangan ekosistem dan kesehatan manusia (Dewi *et al.*, 2016).

Dari data hasil penelitian pada **Lampiran 2** dan grafik pada **gambar 4.2** juga dapat diketahui pelepasan nitrogen meningkat secara signifikan pada waktu 480 detik dengan pelepasan nitrogen sebesar 0,648 bagian dari total nitrogen dari pupuk ZA atau sebesar 64,8% dari total nitrogen yang terkandung dalam pupuk dengan massa pupuk 1 gram dan pelepasan nitrogen selama 3600 detik yaitu 0,856 bagian atau 85,6% dari total nitrogen dalam pupuk ZA. Total nitrogen dari pupuk ZA adalah 26,95% yang artinya nitrogen dari pupuk ZA yang dapat di *release* 23,12%, sedangkan pada pupuk ZA-HA yang terenkapsulasi, pelepasan nitrogen sangat lambat. Jumlah pupuk yang dapat terlepas selama 3600 detik hanya 0,167 bagian dan bila dikonversi dalam persen hanya 16,7% dari kandungan nitrogen yang terdapat dalam pupuk ZA-HA. Dari **Lampiran 2**, dapat diamati bahwa banyaknya nitrogen yang dapat di *release* dari pupuk ZA-HA sebanyak 4,23 % dari keseluruhan nitrogen yang terkandung dalam pupuk atau 0,167 yang dapat di *release*. Data ini juga dapat menjelaskan bahwa dalam waktu 3600 detik, kandungan nitrogen dalam pupuk masih banyak yang belum terlepas. Hal ini menunjukkan bahwa dengan formulasi perbandingan ZA dan HA 6:1 pada proses enkapsulasi pupuk, HA mampu menyerap nitrogen dari ZA dan kemudian melepaskan kembali nitrogen secara perlahan sehingga pelepasan nitrogen pada pupuk ZA-HA jauh lebih lambat dari pada pupuk ZA murni. Semakin lambat pelepasan

nitrogen, maka kehilangan pupuk akibat penguapan dan pencucian semakin kecil. Kondisi ini diharapkan nitrogen yang ada pupuk ZA-HA dapat terserap secara optimal oleh tanaman (Suwardi,2009). Pupuk yang dianalisis dapat digunakan dan diaplikasikan sesuai dengan kebutuhan tanaman atau keperluan lain dengan memperhitungkan efisiensi yang dilihat dari setiap *release* pupuk dan perubahan nitrogen menjadi amonium maupun perubahan dari amonium menjadi nitrat. Efisiensi pelepasan nitrogen didalam tanah sangat bergantung pada aktivitas fauna tanah, kondisi lingkungan, dan kebutuhan tanaman terhadap nitrogen itu sendiri (Nainggolan, 2009).

Hasil penelitian sesuai dengan penelitian Kottegoda *et al* (2017), dimana pada pengujian pelepasan nitrogen dengan menggunakan bahan baku pupuk urea, kandungan Nitrogen pada urea dapat di *release* sebanyak 99% pada waktu 320 detik sedangkan Urea Hidroksiapatit dapat di *release* sekitar 86% pada waktu 3860 detik atau dapat dikatakan urea hidroksiapatit dapat melepaskan nitrogen 12 kali jauh lebih lambat dari pada pupuk urea murni. Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa hidroksiapatit mampu melepaskan nitrogen secara lambat. Hal ini dikarenakan HA mampu menyerap nitrogen (adsorpsi) dan melepas (desorpsi) nitrogen dengan perlahan sehingga mampu mengoptimalkan pelepasan nitrogen ketika diaplikasikan pada tanaman . Dari grafik juga terlihat standart deviasi dari masing-masing pupuk. Pada grafik *release* nitrogen pupuk ZA dan Za-HA didapatkan standart deviasi yang sangat kecil yaitu 0,0014842 dan 0,0011858. Standar deviasi menunjukkan nilai kesalahan atau penyimpangan data yang terjadi. Semakin kecil nilai standar deviasi maka kesalahan yang terjadi juga semakin kecil atau dapat dikatakan bahwa semakin keci nilai standar deviasi tingkat ketelitian dari data semakin besar. Nilai standar deviasi grafik masih dikatakan memiliki tingkat akurasi yang tinggi karena nilai standart deviasi memiliki nilai dibawah rata-rata hasil yang didapatkan. Selain itu standart

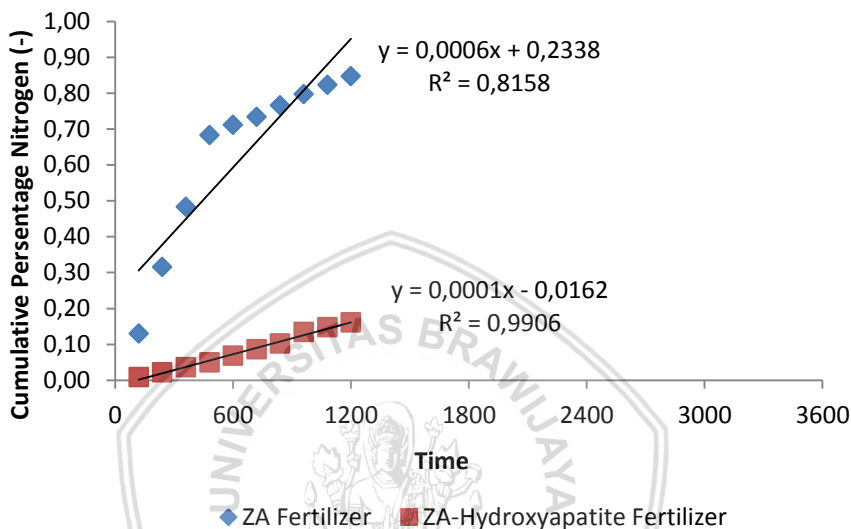
deviasi merupakan gambaran dari persebaran atau penyimpangan hasil penelitian. Jika standart deviasi lebih kecil dari rata-rata hasil pengamatan maka data pengamatan dapat dikatakan baik atau bias yang terjadi sangatlah kecil.

Pengujian pupuk SRF juga dengan model perkolasi juga pernah dilakukan. Pada penelitian Handayani (2014) menggunakan uji perkolasi untuk mengetahui pelepasan nitrogen dari pupuk yang diuji. Bahan baku dari berbagai macam pupuk nitrogen dibandingkan kelarutannya serta pelepasan nitrogennya dengan pupuk yang dilapisi akrilik dan kitosan dan didapatkan bahwa pupuk yang disalut dengan akrilik dan kitosan memiliki pelepasan nitrogen jauh lebih lambat dari pada tanpa penyalutan.

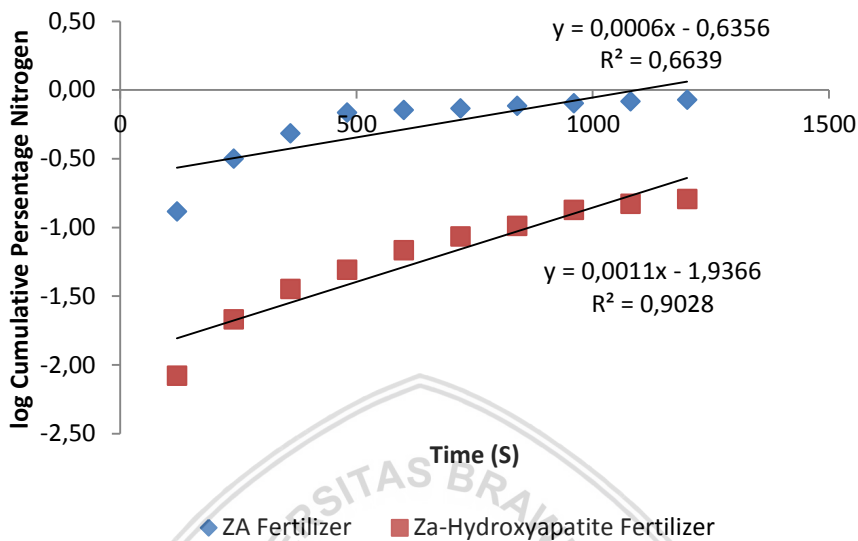
4.3 Model Kinetika *Release* Nitrogen Pupuk ZA dan ZA-HA

Kinetika *release* dari masing-masing pupuk diketahui dengan membuat kurva antara jumlah kumulatif nitrogen dengan waktu. Selanjutnya hasil pelepasan nitrogen dihubungkan dengan persamaan Orde nol, Orde Satu, Higuchi, dan Korsmeyer-Peppas. Kinetika *release* dari ZA pupuk ZA dan ZA-HA digunakan untuk mempelajari kinetika *release* dari masing-masing pupuk serta membandingkan masing-masing model untuk mendapatkan model *release* yang terbaik dengan menggunakan kurva linear. Model terbaik didasarkan pada nilai R^2 (koefisien determinasi) yang didapat dari masing-masing model. Nilai R^2 mengukur kebaikanssuai (*goodness of fit*) dari persamaan regresi dengan memberikan proporsi atau presentase variasi total dalam variabel terikat yang dijelaskan oleh variabel bebas yang memiliki nilai antara 0-1. Kecocokan model dikatakan baik apabila R^2 mendekati 1 (Junaidi, 2014). Pada proses pembuatan grafik digunakan aplikasi Ms.Excel. Terdapat empat jenis model yang digunakan yaitu kinetika *release* Orde Nol, Orde Satu, Higuchi model dan Korsmeyer-Peppas model. Nilai waktu ditunjukkan dalam satuan detik dan

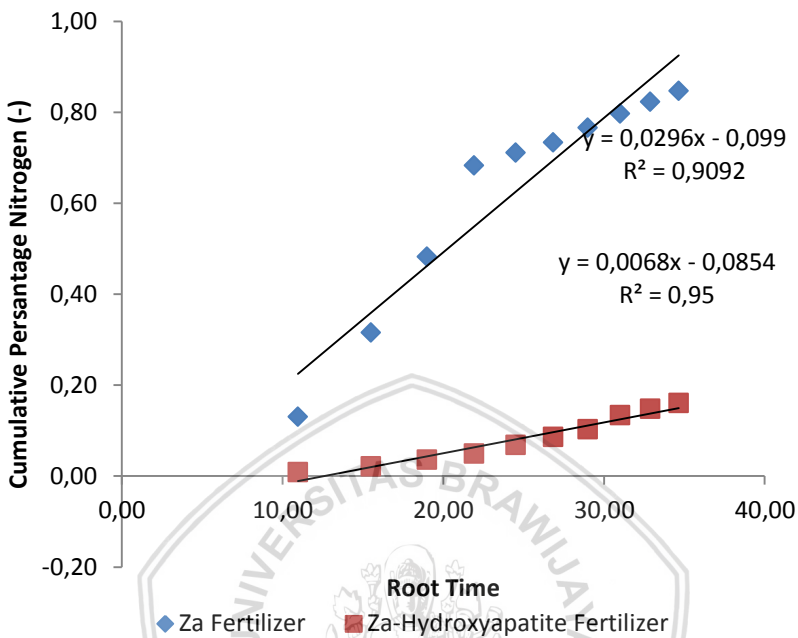
nilai kumulatif release nitrogen ditunjukkan dalam satuan gram. Grafik kinetika dari masing-masing model dapat dilihat pada **Gambar 4.3**, **Gambar 4.4**, **Gambar 4.5**, dan **Gambar 4.6**.



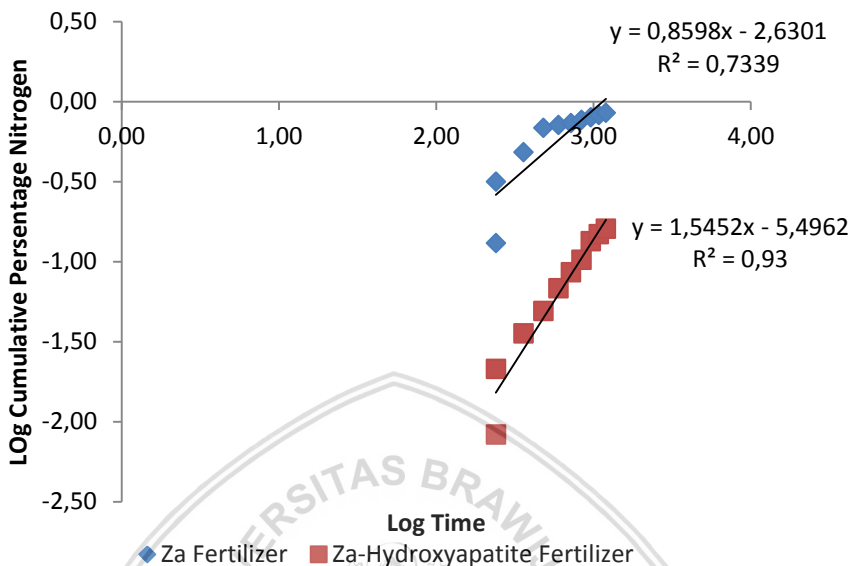
Gambar 4.3 Grafik model kinetika *release* nitrogen dengan orde nol



Gambar 4.4 Grafik model kinetika *release* nitrogen dengan orde satu



Gambar 4.5 Grafik kinetika *release* nitrogen dengan model Higuchi



Gambar 4.6 Grafik kinetika *release* nitrogen dengan model Korsmeyer-Peppas

Grafik kinetika *release* orde nol yang dapat dilihat pada **Gambar 4.3** menggambarkan fungsi antara waktu terhadap total nitrogen (*cumulative*) yang dapat ter *release* oleh masing-masing pupuk. Pada grafik dengan model ini didapatkan persamaan garis pada pupuk ZA $y = 0,0006x + 0,2338$ dengan nilai R^2 sebesar 0,8158 dan pada pupuk ZA-HA dengan persamaan garis $y = 0,0001x - 0,0162$ dengan nilai R^2 sebesar 0,9906. Pada grafik kinetika orde nol ini menggambarkan kecepatan pelepasan (*release*) nitrogen konstan terhadap waktu. Pada kinetika orde nol ini didapatkan nilai R^2 yang tinggi pada pupuk ZA-HA yaitu mendekati 1 sehingga dapat dikatakan bahwa model kinetika orde nol sangat cocok untuk menggambarkan kinetika pelepasan nitrogen pupuk ZA-HA dan kurang sesuai pada pupuk ZA.

Grafik kinetika *release* orde satu dapat dilihat pada **Gambar 4.4** yang menggambarkan fungsi waktu terhadap log total nitrogen yang dapat di *release* dari masing-masing pupuk. Pada grafik dengan model ini didapatkan persamaan garis pada pupuk ZA $y = 0,0006x - 0,6356$ dengan nilai R^2 sebesar 0,6639 dan pada pupuk ZA-HA dengan persamaan garis $y = 0,0011x - 1,9366$ dan nilai R^2 sebesar 0,9028. Pada grafik kinetika orde satu ini dapatkan nilai R^2 yang cukup rendah jadi dapat dikatakan model ini kurang sesuai dengan kinetika pelepasan nitrogen pada pupuk yang diuji.

Grafik kinetika *release* dengan model Higuchi pada dilihat pada **Gambar 4.5** yang menggambarkan fungsi akar waktu ($s^{1/2}$) terhadap total nitrogen yang dapat di *release* oleh masing-masing pupuk. Pada grafik didapatkan persamaan garis pada pupuk ZA yaitu $y = 0,0296x - 0,099$ dengan nilai R^2 sebesar 0,9092 dan pada pupuk ZA-HA didapatkan persamaan garis $y = 0,0068x - 0,085$ dengan nilai R^2 sebesar 0,95. Pelepasan (*release*) berdasarkan model Higuchi dipengaruhi oleh waktu. Semakin lama waktunya, maka kecepatan pelepasan nitrogennya juga semakin menurun. Menurut Kottegoda *et al* (2017), mekanisme *release* yang terjadi analog dengan pelepasan aktif yang larut dalam molekul air dari matriks homogen melalui difusi secara lambat dan dilepaskan kembali secara lambat seperti pada formulasi obat. Secara sederhana dapat dikatakan bahwa mekanisme difusi dikendalikan sesuai dengan kinetika Fickian. Berdasarkan R^2 , model higuchi cocok menggambarkan kinetika pelepasan nitrogen pupuk ZA-HA maupun pupuk ZA.

Grafik kinetika *release* dengan model Korsmeyer- Peppas dapat dilihat pada **Gambar 4.6**. Grafik menggambarkan fungsi log waktu terhadap log kumulatif *release* nitrogen dan didapatkan persamaan garis maupun nilai R^2 dari pupuk ZA maupun ZA-HA. Pada pupuk ZA didapatkan persamaan garis $y = 0,8598x - 2,6301$ dengan nilai R^2 sebesar $R^2 = 0,7339$ dan

persamaan garis untuk ZA-HA adalah $y = 1,5452x - 5,4962$ dan nilai R^2 sebesar 0,93. Menurut Danarto *et al.*, (2017), dalam model korsmeyer peppas ini terdapat nilai difusi yang sangat mempengaruhi kecocokan model. Apabila nilai $n < 0,45$ pelepasan mengikuti mekanisme difusi fickian dan apabila nilai n diantara $0,45 < n < 0,89$ mengikuti mekanisme non-fickian. Berdasarkan data penelitian ini didapatkan nilai R^2 yang lebih rendah dari pada model Higuchi sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa model korsmeyer peppas kurang sesuai dengan keadaan *release* dari pupuk ZA maupun ZA-HA.

Berdasarkan keempat model yang didapatkan dapat di simpulkan bahwa terdapat perbedaan jenis model untuk pupuk ZA dan ZA-HA. Berdasarkan R^2 yang didapat oleh masing-masing model, pupuk ZA sangat cocok dengan model Higuchi sedangkan pada pupuk ZA-HA lebih cocok pada model kinetika orde nol. Akan tetapi apabila dilihat berdasarkan nilai R^2 dari kedua pupuk, model yang sesuai adalah Higuchi dengan nilai R^2 diatas 0,9. Kecocokan model sangat ditentukan oleh bahan jenis bahan itu sendiri.

4.4 Karakteristik Permukaan Pupuk SRF dengan BET

4.4.1 Karakterisasi Permukaan ZA dan ZA-HA

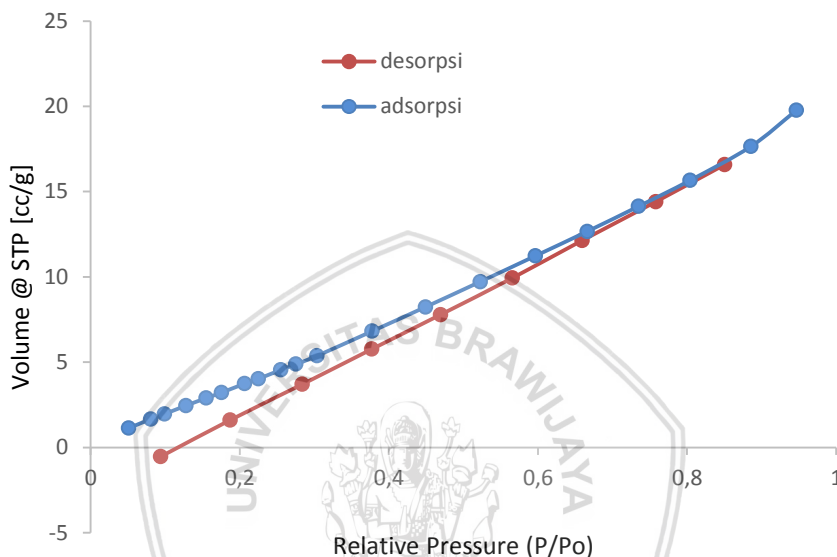
Luas permukaan merupakan suatu komponen penting yang harus dimiliki oleh suatu bahan untuk dijadikan sebagai adsorber. Luas permukaan sangat berpengaruh aktivitas bahan untuk dapat mengikat suatu zat serta dapat melepaskan kembali melalui mekanisme sorpsi isothermis. Mekanisme sorpsi isothermis ini dapat digambarkan dalam beberapa model, salah satunya dengan model BET (Brunauer Emmett Teller). Model BET ini menggambarkan keseimbangan sorpsi isothermi dimana volume yang teradsorpsi diplotkan terhadap p/p_0 (p :tekanan, p_0 : tekanan jenuh pada temperatur pengukuran). Tekanan relatif (P/P_0) adalah tekanan didalam sampel *cell* (P) yang

dibandingkan terhadap tekanan dasar. Tekanan dasar (P_0) memiliki nilai tekanan udara yaitu 760,98 mmHg. Tekanan relatif yang berbeda-beda berhubungan dengan ukuran porinya. Dalam aplikasinya, model BET dapat menjelaskan beberapa komponen penting seperti luas permukaan, distribusi ukuran pori dan volume pori, akan tetapi yang menjadi parameter terpenting adalah luas permukaan. Menurut Naderi (2015), komponen dasar dari luas permukaan adalah adsorpsi dari molekul gas dan juga merupakan sarana untuk melakukan interaksi antara molekul solid dengan lingkungan liquid maupun gas. Luas permukaan dapat diperbesar dengan cara pengurangan ukuran partikel. Jadi semakin kecil ukuran partikel, maka luas permukaan yang terdapat dalam suatu material semakin besar. Pengurangan ukuran dapat dilakukan dengan berbagai cara seperti penggilingan, dan pembuatan material menjadi porous.

Pada karakterisasi HA maupun ZA-HA dilakukan dengan menggunakan instrumen BET. Instrumen yang digunakan dalam analisis yaitu Nova Station A, Quantacrome NovaWin dengan versi 11.0. Dalam proses analisis digunakan sample sebanyak 1,85 gram. Gas yang digunakan dalam proses analisis adalah nitrogen dengan berat molekul 28,013 gram, waktu untuk proses degassing adalah 3 jam, suhu 300°C dan waktu analisis selama 173,4 menit. Tekanan toleransi yang diberikan adalah 0,050/0,050 untuk proses adsorpsi maupun desorpsi. Temperatur pada saat proses analisis yaitu 77,3 K, cross section yang digunakan adalah 16,200 Å² dan densitas liquid adalah 0,080 g/cc. Perlakuan degassing berfungsi untuk menghilangkan gas maupun pengotor yang terdapat pada bahan yang akan dianalisis.

Dari proses analisis didapatkan grafik hubungan antara relative Pressure (P/P_0) dan juga volume dalam kondisi pada kondisi standar (STP) yang dinyatakan dalam g/cc. Volume pada kondisi tersebut menentukan jumlah molekul gas yang

dapat teradsorpsi oleh HA maupun terdesorpsi kembali. Kurva hubungan antara relative pressure dan volume dapat dilihat pada **Gambar 4.7**.



Gambar 4.7 Kurva analisis HA dengan BET

Pada kurva tersebut dapat diamati mekanisme adsorpsi maupun desorpsi yang terjadi pada HA. Mekanisme adsorpsi ditunjukkan oleh garis kurva berwarna merah, sedangkan desorpsi ditunjukkan dengan kurva berwarna biru. Mekanisme adsorpsi merupakan suatu proses dimana suatu fluida (cairan maupun gas) terikat pada suatu padatan dan nantinya membentuk suatu lapisan tipis pada padatan (Syauqiah *et al*, 2011), sedangkan desorpsi merupakan peristiwa pelepasan kembali ion/molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif pada adsorben atau dari permukaan zat padat (Suprayogi, 2009). Titik-titik adsorpsi maupun desorpsi tidak akan pernah bertemu pada tekanan relatifnya, tetapi hanya mendekati. Pada kurva **Gambar 4.7** juga dapat dilihat tingkat adsorpsi lebih tinggi

dibandingkan desorpsi. Hal ini dibuktikan dengan banyaknya titik penyerapan dan pelepasan yang dapat diamati. Kondisi ini sangat baik karena dapat mendasari HA sebagai adsorber yang baik yang dapat menyerap nitrogen dengan cepat serta dapat melepaskan nitrogen tersebut secara perlahan. Adsorpsi lebih tinggi dibandingkan dengan desorpsi dikarenakan pada proses adsorpsi, terjadi penyerapan N_2 , dan setelah terjadi kejenuhan, maka HA akan melepaskan kembali N_2 yang telah terikat yang dikenal dengan desorpsi. Pada **Lampiran 3** ditampilkan nilai titik-titik adsorpsi dan desorpsi total dalam 1,85 gram sampel, sedangkan untuk kurva analisis HA pada **Gambar 4.7** dijelaskan dalam satuan [cc/g] yang artinya hasil analisis merupakan hasil untuk tiap gram. Pada proses adsorpsi dapat dilihat bahwa nilai tekanan relatif (P/P_0) dan juga volume (STP) mengalami peningkatan dari tekanan relatif 0,050795 dengan nilai volume tiap gram sebesar 1,12070 cc/g hingga mencapai 0,946466 (P/P_0) dengan nilai Volume sebesar 19,76557 cc/g dan kemudian nilai-nilai dari tekanan relatif maupun volume tiap gram sampel mengalami penurunan yang menandakan proses desorpsi di mulai. Pada proses desorpsi, tekanan maupun volume mulai mengalami penurunan. Hal ini dikarenakan terjadi pelepasan nitrogen secara perlahan hingga mencapai tekanan relatif yang sangat rendah yaitu sebesar 0.093732 dengan volume sebesar -0,54870 cc/g. Prinsip analisis BET untuk mengetahui titik-titik adsorpsi mengetahui titik- adsorpsi, dimulai dari tekanan relatif yang relatif rendah dan diukur berapa volume gas N_2 yang menempel atau mampu diadsorpsi pada permukaan HA, selanjutnya tekanan relatif dinaikkan sedikit dan dilakukan pengukuran volume gas N_2 . Pemberian perlakuan kenaikan tekanan relatif bertujuan untuk mengetahui seberapa besar gas N_2 yang mampu diadsorpsi yang berhubungan dengan pendugaan atau pengukuran luas permukaan pada sampel uji (HA). Pada umumnya untuk menganalisis luas permukaan BET dilakukan hingga tekanan relatif 0,3,

sedangkan untuk analisis pori tekanan relatif dinaikkan hingga mendekati 1 dan tekanan relatif maksimal adalah 1. Hal ini disesuaikan dengan program analisis yang digunakan dimana maksimal tekanan relatif yang diijinkan adalah 1. Menurut Haghighatju *et al*, (2017), tekanan relatif yang berbeda-beda sangat berhubungan dengan ukuran pori. Tekanan relatif yang meningkat dapat mendeteksi ukuran pori yang lebih kecil (ditandai dengan terisnya pori sehingga volume pori meningkat).

Analisis data detail Multi-poin BET dapat dilihat pada **Lampiran 8**. Berdasarkan **Gambar 4.7** dan juga **Lampiran 8**, dapat diketahui bahwa *hysteresis* terjadi pada tekanan (P/P_0) diatas 0,3034. Siklus *hysteresis* merupakan nilai perbedaan kadar air kesetimbangan diantara proses adsorpsi maupun desorpsi (Ouafi *et al.*, 2015). *Hysteresis* terjadi selama proses adsorpsi atau desorpsi karena perubahan struktur dan porositas. Selain itu fenomena *hysteresis* juga menjelaskan tentang istilah energi untuk perbedaan isotermis adsorpsi dan desorpsi. Pada umumnya *hysteresis* terjadi pada rentang tekanan relatif 0,4-1,0 (P/P_0) (Wang *et al.*, 2018). Berdasarkan siklus *hysteresis* yang dihasilkan dikatakan rentang tekanan relatif yang terjadi sama dengan literatur.

Data yang diperoleh dengan analisis BET dapat dilihat pada **Tabel 4.1** didalam tabel didapatkan data luas permukaan, volume pori dan ukuran pori. Untuk luas permukaan dinyatakan dalam multipoin BET, ukuran pori dan volume pori dijelaskan menggunakan metode HK dan metode SF.

Tabel 4.2 Karakteristik Permukaan HA

No	Parameter	Hasil	Satuan	Keterangan
1	Data Luas Permukaan	25,3	m ² /g	Multipoint BET
2	Data	0,0044	cc/g	HK method cumulative pore volume
	Volume pori	0,00476	cc/g	SF method cumulative pore volume
3	Data	8,64	Å	HK method pore Radius (Mode)
	ukuran pori	16,5	Å	SF method Radius (Mode)

Dari tabel pengujian dengan BET diketahui luas permukaan dari Hidroksiapatit sebesar 25,3 m²/g. Pada Hasil analisis grafik didapatkan *Slope* sebesar 103,371, Nilai *intercept* 34,2, Koefisien Korelasi yaitu 0,99997579, dan konstanta nilai C yaitu 4,022. Berdasarkan analisis grafik didapatkan luas permukaan sebesar 25,306 m²/g. Pada kedua hasil luas permukaan dihasilkan nilai yang sama, jadi dapat dikatakan bahwa analisis BET dengan menggunakan instrumen AAS menunjukkan hasil yang baik. Luas permukaan menyatakan kemampuan Hidroksiapatit untuk mengadsorpsi N₂. Dari luas permukaan tersebut dapat dinyatakan bahwa HA layak menjadi adsorben. Hal ini dinyatakan oleh Rouquerol, *et al* (1998) dimana luas permukaan untuk adsorben minimal adalah 5 m²/g. Luas permukaan yang didapatkan cukup tinggi dibandingkan HA dengan bahan lain seperti cangkang kepiting yang memiliki luas permukaan sebesar 0,5 m²/g (Supangat, 2017), Hidroksiapatit dari kerang lokon yang memiliki luas permukaan sebesar 17,753 m²/g (Shiqhi *et al.*, 2016). Luas permukaan HA dari sisik ikan kakap ini juga mendekati luas permukaan dari serbuk tulang sapi dimana luas permukaannya adalah 26,2166 m²/g (Septiari *et al.*, 2017). Hidroksiapatit juga dapat berasal dari kulit telur. Berdasarkan (Adrian *et al.*, 2017) memiliki luas permukaan sebesar 8.968 m²/g. Luas permukaan dari HA ini masih belum

layak untuk dijadikan adsorben komersil karena syarat minimal luas permukaan adsorben komersil adalah $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ditinjau dari data volume pori yang menggunakan metode HK dan metode SF juga terdapat perbedaan. Metode HK (Horvath-Kawazoe) digunakan untuk menyatakan rata-rata ukuran pori maupun volume pori pada rentang ukuran mikro (Rhaiti *et al*, 2012), serta dapat digunakan untuk menjelaskan distribusi ukuran pori maupun volume pori dari adsorpsi N_2 pada $77,4 \text{ K}$ (Wang *et al*, 2015). Berdasarkan metode HK didapatkan volume pori sebesar $0,0044 \text{ cc/g}$ dan dengan metode SF sebesar $0,00476 \text{ cc/g}$. Dari kedua metode ini didapatkan volume pori yang hampir sama. Untuk ukuran pori dengan metode HK didapatkan radius sebesar $8,64 \text{ \AA}$ dan dengan metode SF sebesar $16,5 \text{ \AA}$. Metode HK biasa digunakan untuk mengetahui ukuran terkecil dari partikel sedangkan SF untuk mengetahui ukuran terbesarnya. Kedua metode ini digunakan untuk mengetahui persebaran dari pori suatu adsorben. Jadi dapat disimpulkan bahwa persebaran volume dari HA berkisar antara $0,0044 \text{ cc/g}$ sampai $0,00476 \text{ cc/g}$ dan persebaran ukuran pori antara $8,64 \text{ \AA}$ sampai $16,5 \text{ \AA}$.

Berdasarkan hasil analisis juga didapatkan volume total ($v\text{-t}$) dari pori yang mengisi luas permukaan dari pori. Dari hasil analisis didapatkan volume total atau luas permukaan spesifik pori sebesar $6,739 \text{ (m}^2/\text{g)}$. Dan juga volume pori spesifik berdasarkan metode Multi-Poin sebesar $0,007 \text{ cc/g}$. Total volume pori ini juga menentukan seberapa besar kemampuan HA dalam mengadsorpsi bahan yang ingin diadsorpsi (Wang *et al.*, 2018). Dalam penelitian ini merupakan unsur nitrogen. pada penelitian Wang didapatkan bahwa HA memiliki volume total dan diameter pori sebesar $0,309 \text{ cc/g}$ dan $9,76 \text{ nm}$. Pada penelitian Kottegoda *et al.*, 2017 didapatkan nilai rata-rata volume partikel sebesar $0,28 \text{ cc/g}$ dan diameter pori antara $14\text{--}17 \text{ nm}$. Jadi dapat dikatakan bahwa volume pori maupun

diameter pori pada HA sisik kakap merah lebih kecil dibandingkan dengan HA nanopartikel.

Pada karakterisasi dengan menggunakan sampel ZA-HA juga dilakukan dengan menggunakan instrumen BET. Instrumen yang digunakan adalah Nova Station A, Quantacrome NovaWin dengan versi 11.0. dalam proses analisis digunakan sampel sebanyak 1,753 gram. Gas yang digunakan dalam proses analisis merupakan N_2 murni yang memiliki berat molekul 28,013 gram, untuk pengeluaran gas yaitu 3 jam, suhu 300°C dan waktu analisis selama 82,5 menit. Tekanan toleransi yang diberikan adalah 0,050/0,050 untuk proses adsorpsi maupun desorpsi. Temperatur pada saat proses analisis yaitu 77,3K, cross section yang digunakan adalah 16,200 Å² dan densitas liquid adalah 0,080 g/cc.

Data luas permukaan dari ZA-HA dapat dilihat ada **Tabel 4.3**. Analisis untuk memperoleh luas permukaan dengan menggunakan metode multi-poin BET. Dari tabel tersebut diketahui luas permukaan dari ZA-HA sebesar 9,834 m²/g. Dari persamaan BET didapatkan nilai *slope* sebesar 15405, *Intercept* -1,5 x10⁴, koefisien korelasi 0,791024. Informasi mengenai detail Data Multi-Poin BET dapat dilihat pada **Lampiran 10**

Tabel 4.3 Karakteristik permukaan ZA-HA

No	Parameter	Hasil	Satuan	Keterangan
1	Luas Permukaan	9,834	m ² /g	Multipoint BET

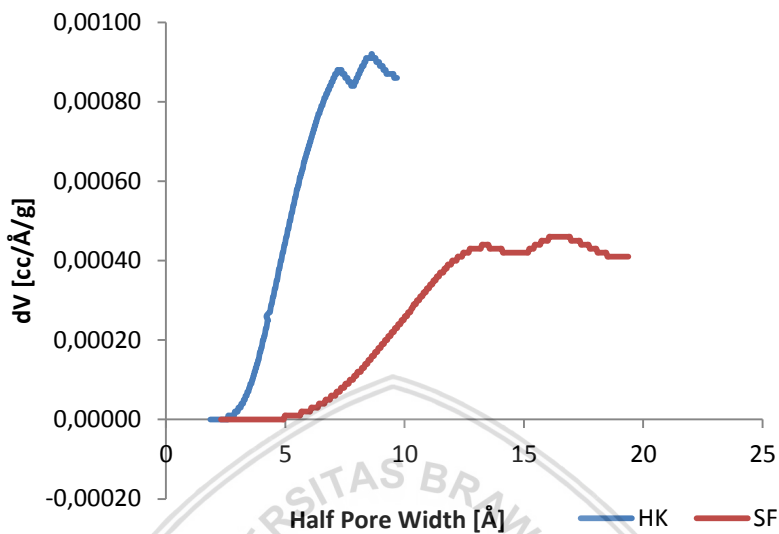
Jika dibandingkan dengan luas permukaan HA sebelum dan setelah tersubstitusi dengan nitrogen didapatkan bahwa luas permukaan setelah tersubstitusi dengan nitrogen mengalami penurunan. Hal ini diduga pengurangan luas permukaan disebabkan oleh penyumbatan pori akibat terikatnya nitrogen dari ZA pada HA sehingga pori-pori yang awalnya kosong telah terisi dengan nitrogen. Dari kondisi tersebut dapat disimpulkan bahwa nitrogen dari ZA dapat mengenkapsulasi HA

sehingga terikat pada HA. Semakin besar nilai pengurangan luas permukaan, maka semakin besar pula kandungan nitrogen yang terikat atau mengenkapsulasi HA. Hasil penelitian sesuai dengan penelitian Kottegoda *et al.*, (2018) dimana HA yang telah mengadsorpsi nitrogen memiliki luas permukaan lebih kecil. Luas permukaan dari HA NPs sebesar 81 m²/g sedangkan Urea- HA NPs memiliki luas permukaan sebesar 56 m²/g. Pada penelitian Li *et al.*, (2017) juga dihasilkan bahwa luas permukaan dari HA setelah men adsorpsi limbah Pb, maupun Cu juga mengalami penurunan. Jadi dapat disimpulkan bahwa penelitian telah sesuai dengan literatur.

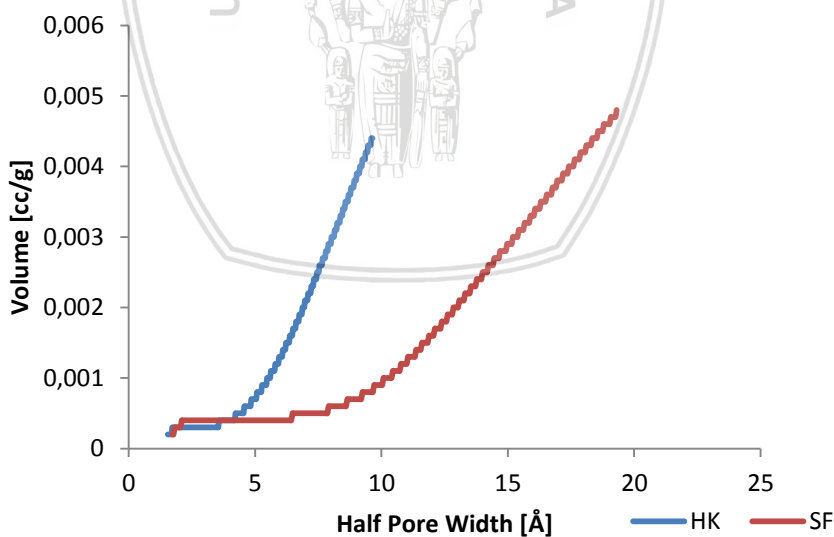
4.3.2 Distribusi Ukuran Pori HA

Distribusi ukuran pori dan merupakan suatu sifat yang sangat penting bagi suatu adsorben. Distribusi pori menunjukkan persebaran pori dengan ukuran tertentu dalam bahan. Distribusi juga dapat menentukan jumlah pori yang terbesar dari suatu bahan tersebut dengan menunjukkan rentang ukuran porinya. Ukuran pori dan volume pori sangat menentukan seberapa mampu HA untuk dapat mengadsorpsi suatu unsur yang ingin dipertahankan. Selain itu dalam distribusi pori juga menunjukkan volume pori dimana volume pori menunjukkan kapasitas pori untuk dapat menyerap atau melepaskan suatu bahan. Dalam pupuk SRF, HA diharapkan dapat mengadsorpsi unsur nitrogen dengan optimal serta dapat melepaskan kembali unsur nitrogen tersebut saat dibutuhkan tanaman melalui proses pemupukan. Dari analisis BET didapatkan distribusi ukuran pori maupun volume pori yang terdapat pada HA. Metode yang digunakan untuk menganalisis ukuran pori maupun distribusi pori yaitu dengan metode HK (Horvath-Kawazoe) dan metode SF (Saito and Foley). Metode HK dan SF dikembangkan agar ukuran pori meningkat. HK digunakan untuk menganalisis ukuran pori maupun volume pori pada ukuran mikropori. Metode HK memungkinkan untuk mengevaluasi distribusi mikropori dengan

diferensiasi sederhana dari jumlah zat teradsorpsi (yang dinyatakan sebagai volume adsorbat cair per unit massa adsorben) dengan memperhatikan lebar pori. Lebar pori diperoleh dengan mengubah tekanan kesetimbangan dari adsorpsi isotermis. Menurut Haghighatjui *et al*, (2017), tekanan relatif yang berbeda-beda sangat berhubungan dengan ukuran pori. Tekanan relatif yang meningkat dapat mendeteksi ukuran pori yang lebih kecil (ditandai dengan terisnya pori sehingga volume pori meningkat). Ukuran pori sendiri merupakan jarak antara jarak dinding pori dengan pusat atom yang membentuk lapisan pertama dari dinding pori. Metode SF dilakukan dengan mengandaikan film teradsorpsi lapisan luar untuk menghitung energi potensial pada silinder hingga lapisan tidak terbatas. Dengan menggunakan metode SF didapatkan kesimpulan distribusi ukuran pori maupun volume pori sebesar 16,471 Å dan dengan metode HK didapatkan distribusi ukuran pori maupun volume pori sebesar 8,637 Å. Perbedaan hasil dari kedua metode ini dikarenakan asumsi dari metode HK sendiri hanya memperhatikan interaksi antara adsorben dan adsorbat pada permukaan saja sedangkan interaksi pada bagian dalam diabaikan, sedangkan untuk metode SF memperhatikan hingga lapisan dalam yang menyebabkan distribusi pori dengan metode SF menjadi lebih luas. Metode SF sangat cocok dalam geometri pori silinder. Distribusi ukuran pori maupun volume pori dapat dilihat pada **Lampiran 4, Lampiran 5, Lampiran 6, dan Lampiran 7**. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa distribusi ukuran pori maupun pori menghasilkan hasil yang sama dan dapat menjelaskan ukuran pori dari HA. Distribusi ukuran pori juga dapat dilihat pada **Gambar 4.8 dan Gambar 4.9**.



Gambar 4.8 Distribusi Ukuran Pori



Gambar 4.9 Distribusi ukuran pori dengan volume pori

Dari grafik pada **Gambar 9** dan **Gambar 10** dapat diketahui bahwa ukuran pori maupun volume pori menghasilkan bentuk grafik yang hampir sama. Pada distribusi ukuran pori dihasilkan persebaran pori yang paling tinggi pada metode HK diantara 5 hingga 10 Å dan untuk metode SF antara 10 sampai 16 Å dan dengan distribusi volume pori juga didapatkan hasil yang sama yaitu pada distribusi pori pada rentang 5 sampai 20 Å menghasilkan volume pori yang optimal. Pada persebaran pori didapatkan grafik yang meningkat kemudian turun kembali. Titik tertinggi dari pengaruh ukuran pori terhadap volume pori merupakan kapasitas maksimum adsorben untuk dapat melakukan adsorpsi.

Berdasarkan penelitian Liu *et al.*, (2017) juga didapatkan pola persebaran pori yang hampir sama. Dalam penelitian tersebut di dapatkan pola dimana volume pori meningkat seiring bertambahnya ukuran pori dan pada titik tertentu walaupun ukuran pori besar volume pori juga mengalami penurunan yang diakibatkan oleh kejenuhan dari pori itu sendiri. Pada penelitian Fu *et al.*, (2010) juga didapatkan pola dari pengaruh ukuran pori terhadap volume pori akibat dari proses adsorpsi. Dari penelitian didapatkan bahwa volume pori optimum akan tercapai pada ukuran pori tertentu dan ketika telah mencapai titik maksimum bertambahnya ukuran pori mengakibatkan penurunan terhadap volume pori tersebut.



V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Pupuk ZA-HA enkapsulasi yang dihasilkan memiliki tekstur kasar, berwarna putih, dan lebih sulit larut dibandingkan dengan pupuk ZA.
2. *Release* Nitrogen pada pupuk ZA-HA Enkapsulasi jauh lebih lambat dibandingkan dengan pupuk ZA. Pupuk ZA-HA Enkapsulasi hanya dapat di *release* 16,7% selama 3600 detik sedangkan untuk pupuk ZA dapat di *release* sebanyak 85,6% sehingga pupuk ZA-HA layak disebut sebagai pupuk Lepas Lambat (*Slow Release Fertilizer*). Berdasarkan kinetika *release* yang terjadi, terdapat perbedaan model kinetiknya. ZA-HA mengikuti model kinetika Orde Nol dengan nilai R^2 sebesar 0,99 dan Sedangkan ZA mengikuti Model Higuchi dengan nilai R^2 sebesar 0,95.
3. Berdasarkan pada karakteristik permukaan dengan menggunakan BET didapatkan luas permukaan untuk HA sebesar 25,31 m²/g dan luas permukaan ZA-HA sebesar 9,834 m²/g. Luas permukaan dari HA dikatakan layak untuk dijadikan adsorben.

5.2 Saran

Untuk perlakuan pengeringan sebaiknya digunakan *flash dryng* agar kandungan nitrogen tidak banyak menguap dan banyak yang terhilang. Selain itu perlu ditambahkan waktu pengamatan pada *release* pupuk ZA dan ZA-HA hingga kandungan nitrogen habis agar dapat tingkat *slow release* nya secara pasti.

DAFTAR PUSTAKA

- Adrian, Melisa, Yelmida, dan Zultinir. 2017. **Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Melalui Proses Sol Gel dengan Variasi Rasio Ca/P dan Konsentrasi Asam Nitrat.** JOM FTEKNIK Vol. 4 No 2.
- Alifah, Nur Mutiara, Sri Hartini, Margareta Novian ahyanti. 2017. **Pemodelan Matematika dan Sifat Termodinamika Isoterm Sorpsi Air Tepung Singkong Terfermentasi Angkak.** ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia, Vol. 13, No. 1 , Hal. 29 – 40
- Agusta, Diana. 2012. **Uji Adsorpsi Gas CO Pada Asap Kendaraan dengan Menggunakan Karbon Aktif dari Arang Tempurung Kelapa yang Terimpregnasi TiO₂.** [Skripsi]. Universitas Indonesia. Depok.
- Andreas, Arenst, Erick Hermawan dan Febiola. 2014. **Sintesis Hidroksiapatit dari limbah kulit telur sebagai Adsorben larutan zat warna.** Parahyangan Catholic University. Bandung
- Ardyati, Meritia, Dany Pratama Putra, Heru Setyawan dan Minta Yuwana. 2012. **Pelapisan Urea Dengan Sulfur Dalam Spouted Bed.** Jurnal Teknik Pomits Vol. 1, No (1) pp.1-3
- Arief, Abida, Septaria Yolan K, Khalil Mubarak, Imelda Pong Labba, dan Baso Agung. 2016. **Penggunaan Pupuk ZA Sebagai Pestisida Anorganik Untuk Meningkatkan Hasil dan Kualitas Tanaman Tomat dan Cabai Besar.** JF Uinam. Vol.4. No.3.

Comodi, P., Liu Y, Zanazzi P.F. and Montagnoli M. 2001. **Struktural and Vibrational Behaviour of Fluoroapatite with Pressure Part 1 in situ Single-Crystal X-Ray Diffraction Investigation.** Physics and Chemistry of Minerals 28(4): 219-224.

Danarto, YC, Anggita Nugrahey, Sela Murni Noviani. 2017. **Kinetika Slow Release Pupuk Urea Berlapis Chitosan Termodifikasi.** Equilibrium Vol. 16 No.2.

Dewi, Sinta Nugraheni, Tri Joko, dan Nikie Actorina Yumita Dewantri. 2016. **Analisis Resiko Kesehatan Lingkungan Pencemaran Nitrat (NO₃) Pada Air sumur Gali Di Kawasan Pertanian Desa Tumpukan Kecamatan Karangdowo Kabupaten Klaten.** Jurnal Kesehatan Masyarakat (e-Journal) Volume 4, Nomor 5, Oktober (ISSN: 2356-3346).

Dibia, I Nyoman. 2015. **Pemberian Pupuk Organik dan Pupuk ZA Terhadap Pertumbuhan Tanaman Kayu Putih (*Melaleuca cajuputi*) Di Kawasan Hutan Produksi RPH Sumberklampok Kecamatan Grokgak Kabupaten Buleleng. Universitas Udayana. Bali.** Kongres XI dan Seminar Nasional Himpunan Ilmu Tanah Indonesia (HITI) di Universitas Brawijaya Malang Tanggal 28-31 Oktober 2015.

Fatimah, Dwi Aniatul. 2016. **Sintesis Dan Karakterisasi Hidroksiapatit Sebagai Fase Diam Kolom Kromatografi Untuk Pemurnian Fikobiliprotein *Oscillatoria* Sp.** [Skripsi]. Universitas Lampung. Bandar Lampung.

Firmansyah, M. Anang. 2011. **Peraturan Tentang Pupuk, Klasifikasi Pupuk Alternatif dan Peranan Pupuk**

Organik dalam Peningkatan Produksi Pertanian. Palangkaraya.

- Fifiyana, Rahma, Ahmad Fadli dan Drastinawati. 2016. **Model Kesetimbangan Pada Adsorpsi Ion Kadmium (Cd^{2+}) Menggunakan Hidroksiapatit dengan Variasi Konsentrasi Cd^{2+} dan Dosis Adsorben.** Jom FTEKNIK Volume 3 No.1.
- Firdaus, Lukman Hakim, Adit Rizky Wicaksono, Hidayat. 2013. **Pembuatan Katalis H-Zeolit Dengan Impregnasi KI/KIO_3 Dan Uji Kinerja Katalis Untuk Produksi Biodiesel.** Jurnal teknologi kimia dan industri vol.2 no.2 pp 148-153.
- Fu, Jiawei, Qihui He, Bo Liu, Jingjing Zhang, Baixing Hu. 2010. **Study in Adsorption Behavior of Polymer On Molecular Sieves By Surface and Pore Properties.** Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 369. Pp: 113-120.
doi:10.1016/j.colsurfa.2010.08.011
- Ghahremani, D., Mobasherpour I., Salahi, E., Ebrahimi M., Manafi S., & Keramatpour L.2012. **Potential of Nano Crystalline Calcium Hydroxyapatite for Tin (II) Removal from Aqueous Solutions: Equilibria and Kinetic Processes.** Arabian Journal of Chemistry.
- Guzman, V. and N. Mungula. 2005. **Stoichiometric Hydroxyapatite Obtained by Precipitation and Sol-gel Processes.** Revista Mexicana de Fisica 51(3):284-293.
- Haghighatju, Fateme, Hassan Hashemipour Rafsanjani, and Feridun Esmaeilzadeh. 2017. **Estimation of The Dimension of Micropores and Mesopores In Single**

Walled Carbon Nanotubes Using The Method Horvath–Kawazoe, Saito And Foley And BJH Equations. Micro & Nano Letters. Vol 12, pp:1-5. doi: 10.1049/mnl.2016.0306

Handayani, Lili. 2014. **Formulasi Pupuk Lepas Terkendali Menggunakan Pelapisan Akrilik Dan Kitosan Serta Aplikasinya Pada Pembibitan *Acacia Crassicarpa*.** [Thesis]. Institut Pertanian Bogor. Bogor.

Hendra, Ryan. 2008. **Pembuatan Karbon Aktif Berbahan Dasar Batubara Indonesia dengan Metode aktivasi Fisika dan Karakteristiknya.** [Skripsi]. Universitas Indonesia. Depok

Jasaputra, D.K, dan Slamet S. 2008. **Metode Penelitian Biomedis Ed.2.** Bandung: PT. Danamarta Sejahtera Utama.

Jose, S., Fanguero, J. F., Smitha, J., Cinu, T. A., Chacko, A. J., Premaletha, K., & Souto, E. B. 2013. **Predictive modeling of insulin release profile from cross-linked chitosan microspheres.** European journal of medicinal chemistry, 60, 249-253.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.011>.

Junaidi. 2014. **Regresi Dengan Microsoft Office Excel.** Universitas Jambi.

Junqueira, L.C. and Jose C. 2003. **Basic Histology Text & Atlas, (10th ed.).** McGraw-Hill Companies, p. 144, ISBN 0071378294.

Khairunisa, R. 2008. **Kombinasi Teknik elektrolisis dan teknik Adsorpsi Menggunakan Karbon Aktif Untuk**

menurunkan Konsentrasi Senyawa Fenol dalam Air.
[Skripsi]. Universitas Indonesia. Depok.

Kristanto, Hans, Cahyadi Dwi Putra, dan Arenst Andreas Arie. 2015. **Karakteristik Carbon nanosprehes (CNSs) dari Minyak Goreng Dengan Katalis Ferrocene di Permukaan Karbon Aktif**. Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Katolik Parahyangan. Bandung.

Kottegoda, Nilwala, Imalka Munaweera, Nadeesh Madusanka and Verenja Karunarante. 2011. **A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood**. *Current Science*, Vol. 101. No. 1.

Kottegoda, Nilwala, Chanaka Sandaruwan, Gayan Priyadarshana *et al*, 2017. **Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen**. *ACS Nano*. DOI: 10.1021/acsnano.6b07781.

Li, Hongyang, Xisheng Guo, and Xinxie Ye. 2017. **Screening Hydroxyapatite for Cdmium and Lead Immobilization In Aqueous Solution and Contaminated soil: The Role Of Surface Area**. *Journal of Environmental Scinces* 52. Pp:141-150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.005>.

Liu, Jianwu, Peichao Li, Ziyu Sun, Zhiwei Lu, Zonghe Du, Haibo Liang, Detang Lu. 2017. **A New Method For Nalysis Of Dual Pore Size Distributions In Shale Using Nitrogen Adsorption Measurements**. *Fuel*. 210. Pp:446-457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.067>

Milenko M., Bruce O.F, and Ming S.T. 2004. **Preparation and Comprehensive Characterization of A Calcium**

Hydroxyapatite Reference Material. J. of Research of The National Institute of Standards and Technology 109: 553 568.

Montalvo, D., M.J. McLaughlin, and F. Degryse. 2015. **Efficacy of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizers in Andisols and Oxisols.** Soil Sci. Soc. Am. J. 79:551–558. View the full article online at <http://dx.doi.org/doi:10.2136/sssaj2014.09.0373>.

Naderi, Majid. 2015. **Progress in Filtration.** Surface Measurement Systems, Ltd. Alperton, London, UK. [.doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8](http://dx.doi.org/doi:10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8).

Ninggolan, Ganda Darmo, Suwardi, dan Darmawan. 2009. **Pola Pelepasan Nitrogen dari Pupuk Tersedia Lambat (Slow Release Fertilizer) Urea-Zeolit-Asam Humat.** Jurnal Zeolit Indonesia Vol 8 No. 2. ISSN : 1411-6723.

Ningtias, Dian Rafida. 2017. **Campuran Zeolit dan Pti Sagu Sebagai Bahan Penyalut Pupuk Urea dan Aplikasinya Sebagai Pelepas-Lambat Pupuk Nitrogen.** Institut Pertanian Bogor. Bogor.

Ouafi, N, H. Moghrani, N. Benaouada, N. Yassa, R. Maachi and R. Younsi. 2015. **Moisture Sorption Isotherms and Heat of Sorption of Algeria Bay Leaves (Laurus Nobilis). Maderas.** Ciencia y tecnología 17(4): 759 – 772. DOI:10.4067/S0718-221X2015005000066

Rosaini, Henni, Roslinda Rasyid dan Vinda Hagramida. 2015. **Penetapan Kadar Protein Secara Kjeldhahl Beberapa Makanan Olahan Kerang Remis (Corbiculla Moltkiana Prime.) Dari Danau Singkarak.** Jurnal Farmasi Higea. Vol.7. No.2.

Novan, Arif dan Kartika Maharani. **Kajian Daya Serap Air (Swelling) Pupuk Urea Slow Release Fertilizer (SRF) Menggunakan Matriks Kitosan-Zeolit.** UNESA Journal of Chemistry, Vol. 6, No.2.

Pane, M.S. 2008. **Penggunaan Hidroksiapatit Sebagai Bahan Dental Implan.** Skripsi. Medan: Fakultas Kedokteran Gigi. Universitas Sumatera Utara.

Parahita, I.G.A.A., I N.S, dan Ni G.A.M.D.A.S. 2016. **Ekstraksi dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Limbah Kerajinan Tulang Sapi Menggunakan Metode Kombinasi Alkali Hidrotermal Dengan Dekomposisi Termal.** Jurnal Kimia 10 (2): 228-235.

Praveen, K., and Qiao, Q. 2016. **One – Step Solid – State in – Situ Thermal Polymerization of Silicon – PEDOT Nanocomposites for The Application in Lithium – Ion Battery Anodes.** ResearchGate.

Putra, Anak Agung Gede. 2013. **Kajian Aplikasi Dosis Pupuk ZA dan Kalium Pada Tanaman Bawang Putih (Allium Sativum L).** Ganec Swara. Vol.2. No(2).

Pudjiastuti, A. R. 2012. **Preparasi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi dengan Metode Kombinasi Ultrasonik dan Spray Drying.** Tesis. Universitas Indonesia. Depok.

Rhaiti, H, A. Laghzizil, A. Saoiabi, S. El Asri, K. Lahlil, and T. Gacoin. 2012. **Surface Properties of Porous Hydroxyapatite Derived From Natural Phosphate.** Material Chemistry and Phisics 136. Pp: 1022-1026. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.042>

Rokayah, Siti. 2016. **Analisis Struktur dan Luas Permukaan Spesifik Zeolit Berbasis Silika Sekam Padi Akibat**

Variasi Suhu Kalsianasi 150°C, 250°C, dan 350°C.
[Skripsi]. Universitas Lampung. Lampung.

Septiari, Ni Komang Tria Paramita, I Nengah dan Ni G. A. M. Dwi Ardhi Suastuti. 2017. **Hidroksiapatit Termodifikasi Fe dan Aplikasinya Untuk Adsorpsi Zat Warna Congo Red.** Jurnal Kimia. Vol. 11 No. (2). Pp: 137-144.

SNI 02-1760-2005. **Pupuk Amonium Sulfat.** Badan Standarisasi Nasional.

Shiqhi, Nuruzzaman, Yelmida A, dan Zultiniar. 2016. **Impregnasi Co, Cu dan Ni Pada Hidroksiapatit yang Disintesis Dari Kulit Kerang Lokon (Gelonia expansa).** Jom FTEKNIK Volume 3 No.1

Suprayogi, Derry. 2009. **Adsorpsi dan Desorpsi Kromium (VI) Pada Zeolit Alam Asal Lampung Termodifikasi Heksadesiltrimetilamonium Bromida.** IPB. Bogor

Suwardi. 2009. **Teknik Aplikasi Zeolit Di Bidang Pertanian Sebagai Bahan Pembenah Tanah.** Jurnal Zeolit Indonesia Vol. 8. No (1). ISSN: 1411-6723.

Syauqiah, Isna, Mayang Amalia, dan Hetty A. Kartini. 2011. **Analisis Variasi Waktu dan Kecepatan Pengadukan Pada Proses Adsorpsi Limbah Logam Berat dengan Arang Aktif.** INFO TEKNIK, Volume 12 No. 1.

Ulfyana, Dwi. 2017. **Sintesis Dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Limbah Sisik Ikan Kakap Merah (Lutjanus Campechanus) Menggunakan Metode Pengendapan Kimia Basah Sebagai Bahan Dental Bio-Implant.** [Skripsi]. Universitas Brawijaya.

repository.ub.ac.id

Supangat, Dicky dan Sari Edi Cahyaningrum. 2017. **Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Cangkang Kepiting (*Scylla seratta*) Dengan Metode Pengendapan Basah.** UNESA Journal of Chemistry, Vol. 6, No(3).

Wang, Shuwen, daiki Minami, and Katsumi Kaneko. 2015. **Comparative Pore Structure Analysis of Highly Porous Graphene Monoliths Treated at Different Temperatures With Adsorption of N₂ at 77,4 K and of Ar at 87,3K and 77,4 K.** Microporous and Mesoporous Materials 209. Pp: 72-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.014>.

Wang, Yu-Yie, Yu-Xue-Liu, Hao-Hao Lu, Rui-Qin Yang, and Sheng-Mao Yang. 2018. **Competitive Adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) Ions Onto Hydroxyapatite-biocar Nanocomposite in Aqueous Solution.** Journal of Solid State Chemistry 261. Pp: 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.02.010>

Ylinen, P. 2006. **Applications of Coralline Hydroxyapatite with *Bioresorbable* Containment and Reinforcement as Bonegraft Substitute.** Academic dissertation, Medical Faculty of University of Helsinki.

Zakiah, L.Z. 2016. **Toksisitas Hidroksiapatit Hasil Sintesis Limbah *Dental Gypsum* Tipe III Dengan Waktu Penyimpanan Yang Berbeda Pada *Mesenchymal Stem Cells* (MSCs) Tikus.** Skripsi. Universitas Jember.

Zulichatun, Siti, Aris Wijayanti, Nur Hidayat. 2015. **Analisis Luas Permukaan Zeolit Alam Termodifikasi dengan Metode. BET menggunakan Surface Area Analyzer.** Semarang. Universitas Diponegoro